This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Verzeichnis und Titelabkürzungen

der Zeitschriften, über deren Inhalt im Chem. Central-Blatt referiert wird.

A. Annalen d. Chemie u. Pharmazie.
AB. Archives de Biologie.
ABlg. Annales de la soc. geolog. de Belgique.
ABH. Allg. Brauer- u. Hopfenztg.
ACF. Annali di Chimica e di Farmacologia.
AGen. Archives des sc. physiques et naturelles. Genève.
Agén. Arch. génér. de Médecine.
AGeo. Atti della R. Acc. dei Georgofili.
AGes. Arbb. a. d. Kais. Ges.-Amt.
Agr. Annali di Agricoltura.
Agron. Annales agronomiques.
Agpr. l'Agricoltura pratica.
AH. Archiv f. Hygiène.
AHy. Annales d'Hygiene.
AInc. Atti del R. Istituto d'Incorragiamento alle Scienze naturali echonomiche e technologiche.
AIP. Annales de l'Institut Pasteur.
AIt. Arch. Italiennes de Biologie.
Als. Journal de Pharm. d'Alsace-Lorraine.
ALw. Annalen der Landwirtschaft.
AMB. Arch. méd. Belges.
AmCh. American Chem. Journal.
AMod. Atti della Società dei Naturalisti di Modena.
AmPh. American Journ. of Pharm.
AmR. Amer. Chem. Review.
An. Annales de Chimie et de Physique.
Anl. The Analyst.
AÖ. Allgem. österr. Chemiker- und Techn.-Ztg.
AÖn. Annalen der Önologie.
APth. Archiv f. experimentelte Pathologie u. Pharmakologie. Leipzig.
ApZ. Apotheker-Zeitung.
Ar. Archiv der Pharmazie.
Ars. Archives de Pharmacie.
Arn. Archives de Physiol. norm. et path.
ASa. Abhdlgn. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss.
ATh. Arch. f. Tierheilkunde.
ATor. Atti della R. Accad. di Scienze di Torino.
ATos. Atti della R. Società Toscana di Scienze Naturali.
AVen. Atti del R. Istitute Veneto di Scienze, Lettere ed Arti.
B. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch.
BAm. Bull. de l'Acad. medic. de Paris.
BAss. British Association for Advancement of Sc. and Arts.
Bayr. Freie Vereinigung d. bayer. Vertreter d. angew. Ch.
BBlg. Bull. Acad. Belge.
Bei. Beibl. zu WIEDEMANN's Annalen.
BF. Bollettino Farmaceutico.
BHa. Ber. d. landw. Inst. Halle.
BHSal. Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- und Sal.-Wesen d. Preufs. Staates.
BHZ. Berg- u. Hüttenm. Ztg.
BIED. BIEDERMANN's Centralbl.
Biol. Biol. Centralblatt. Erlangen.
BJ. Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik.
BIGw. Bair. Industrie- u. Gewerbeblatt.
Bkl. Berliner klinische Wochenschrift.
Bm. Der Braumeister, Chicago.
BMfr. Bull. Soc. franç. de Minéralogie.
BNap. Boll. Soc. di Naturalisti di Napoli.
BÖ. Ber. d. Österr. Chem. Gesellsch.
BÖF. Ber. d. Österr. Ges. zur Förderung d. Chem. Ind.
BöZ. Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind.
Bost. Boston medical and surg. Journ.
Bot. Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch.
BotC. Botanisches Centralblatt.
BotZ. Botanische Zeitung.
BPar. Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.
BPt. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg.
BrJ. The Brewers Journal.
Brm. Britisch medical Journal.
BRom. Boll. R. Accad. med. di Roma.
Brsl. Breslauer ärztl. Zeitschr.
Brt. Ber. d. kais. russ. techn. Ges.
Brux. Bull. de la Soc. roy. de Bruxelles.
Bth. Bull. génér. de therapie.
BTr. Bollettino della Soc. Adriat. Sc. natur. Trieste.
BVen. Boll. Soc. Veneto-Trentina di Scienze.
BVit. Boll. Soc. generale dei Viticoltori.
C. Chemisches Centralblatt.
Č. Casopis českého lékárnietva (Böhmische pharmaz. Ztschr. Prag).
CAug. Centralbl. f. prakt. Augenheilk.
CAz. Chem. techn. Centralanzeiger.
CBk. Centralbl. für Bakteriologie und Parisitenkunde.
CEl. Centralbl. für Elektrotechnik.
CGp. Centralbl. f. allgemeine Gesundheitspflege.
ChDr. Der Chemiker und Drogist.
ChN. Chemical-News.
ChZ. Chemiker-Zeitung.
ChI. Die Chemische Industrie.
Civ. Civil-Ingenieur.
[redacted]lbl. f. Klin. Med.

Cm. Centralbl. f. d. medizin. Wissenschaften.
CPh. Centralbl. f. Physiologie.
CPp. Centralbl. f. Papierfabrikation.
Cr. Comptes rendus de l'Acad. des sciences (Paris).
D. Dingler's Polytechn. Journal.
DAm. Deutsche Amerikanische Apothekerzeitung.
DAr. Deutsches Archiv für klinische Medizin.
DBR. Archiv für Physiologie (Du Bois-Raymund).
DCh. Deutsche Chemiker-Ztg.
DG. Zeitschr. d. geol. Ges. Berlin.
DI. Deutsche Industrie-Ztg.
DMW. Deutsche medizin. Wochenschrift.
DMZ. Deutsche Medicinalzeitung.
Drg. The Druggist Circ.
DVG. Deutsche Vierteljahresschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
DW. Deutsche Weinzeitung.
Dy. Journ. of th. Soc. of Dyers and Colourists.
DZI. Deutsche Zuck.-Ind. Berlin.
EM. Engineering and Mining Journal.
ESa. Erläuterungen der geol. Spezialkarte d. Königreichs Sachsen.
F. Il Farmacista italiano.
FAgr. Forschungen auf dem Gebiete d. Agrikulturphysik.
FM. Fortschritte der Medizin.
FVi. Forschungen auf dem Gebiete d. Viehhaltung.
Gas. Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.
Gb. Der Gerber.
Ghl. Bull. de la Station agricole expérimentale de l'Etat de Gembloux.
GFarm. Giornale di Farm., di Chim. e di Sc. affin.
GFTr. Giornale Farmaceutico Trentino.
GI. Der Gesundheitsingenieur.
Gl. Glasnik srpskoga učenog družtva (Organ d. serbischen gelehrten Gesellschaft Belgrad).
Gö. Göttinger gelehrte Anz.
GOsp. Gazetta degli Ospitali.
GPa. Giornale di Scienze naturali ed Economiche di Palermo.
GTo. Giornale R. Acc. di Medicina di Torino.
Gvin. Giornale vinicolo.
Gz. Gazetta chimica italiana.
H. Beilstein, Handbuch.
HK. Hopfenkurier.
Hlf. Helfenberger Annalen.
I. Industries.
IB. Industrieblätter.
IHD. Arbb. d. hygien. Sekt. d. VI. Internat. Kongr. f. Hygiene u. Demogr.
IR. Industrial Review.
Ir. Iron.
JA. Jernkontorets Annaler.
JaBot. Jahrb. f. wiss. Botanik.
JAm. Journal of the American Chemical Society.
JACh. Journal of Analytical and Applied Chemistry (America).
JAnv. Journal de Pharm. d'Anvers.
JBelg. Journal de l'Acad. belg.
JCh. Journal of the Chemical Society.
JGaz. Journal des usines à gaz.
JGö. Jahresbericht d. hygien. Inst. der Univ. Göttingen.
JGV. Journ. f. öffentl. Gesundheitspflege u. Volkswirtschaft.
JH. Journal d'Hygiène.
JKi. Jahresbericht d. Milchw.-Vers.-Station Kiel.
JLw. Journal f. Landwirtschaft.
JMic. Journal of the Microscop. Soc.
JPCh. Journal de Pharm. et de Chimie.
Jpr. Journal f. pr. Chemie.
JRou. Journal de la Soc. ind. de Rouen.
JSa. Jahresber. f. Berg- u. Hüttenwesen Sachsens.
JSI. Journal of the Society of Chemical Industry.
LCh. Listy chemické (Chemische Blätter, Prag).
LChS. London Chemical Society.
LJa. Landw. Jahrbücher.
LSchw. Landw. Jahrb. f. Schweiz.
LSp. Lo Sperimentale.
LT. Leipziger Monatshefte f. Textilindustrie.
Lum. La Lumière électrique.
LVSt. Die Landwirtschaftlichen Versuchsstationen.
Mas. Maandblatt vor natuurwetensch.
MBerl. Mathemat. u. naturwissenschaftl. Mitt. a. d. Sitzungsber. d. kgl. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin.
MCh. Monatshefte f. Chemie, Wien.
MChR. Medicin.-chirurg. Rdsch.
MD. Monatshefte für prakt. Dermatologie, Hamburg.
Medd. Meddelers. fra Carlsberg Labor.
MGP. Monatsblätter f. öffentl. Gesundheitspflege.
MGes. Mitteil. a. d. Gesundheitsamte.
MGWi. Mitt. d. k. k. technol. Gewerbemuseums Wien.
MJ. Medical Journal.
MJa. Jahrbuch f. Mineralogie.
MMag. Miner. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. London.
MMW. Münchener mediz. Wochenschrift.
Moo. Mitt. d. Ver. zur Förderung der Moorkultur im deutsch. Reiche.
Msc. Mon. scientifique.

(Fortsetzung am Schlusse des Bandes.)

LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received Bd. Nov. , 1893

Accessions No. 53421 . Class No.

CHEMISTRY
LIBRARY

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXIII. JAHRGANG (IV. FOLGE. IV. JAHRGANG) BAND II.

JULI BIS DEZEMBER 1892.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. F. MUHLERT IN GÖTTINGEN. — PROF. DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM. — DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. V. WACHTER IN NÖRDLINGEN. — DR. J. WAGNER IN LEIPZIG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,

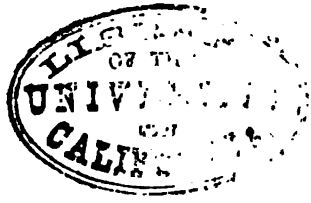
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1892.

CHEMISTRY LIBRARY

53421

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Systematisches Register.

I. Physikalische Chemie.

Allgemeines.

Nomenklatur 1. 438. Internationales System d. Nomenklatur 345.
Relation zwischen elektromotorischer Kraft u. Schwerkraft 729.

Flüssigkeiten.

Wärmeausdehnung d. W. 281.

Elektrizität.

Farbe d. Ionen 23. Oxydationsketten 1059. Chemie d. Akkumulators 1059.

Licht.

Molekularrefraktion des Carbylamins 23. Molekularrefraktion einiger einfacher organ. Verbb. 817. Atomrefraktion der Elemente in Bezug auf gelbes Natronlicht 858. Best. v. Brechnngsexponenten optisch-isotroper Körper 859. Refraktometrisches 921.
Farben- u. Absorptionsspektra dünner Metallhäutchen und weifsglühender Metalldämpfe 23. Absorptionsspektra einiger Kupfersalze in wss. Lsg. 346.

Apparate.

Ammoniakgaskompressoren 17. Best. des spez. Gew. in Fll. 17. Best. des spez. Gew. 18. 241. Verbessertes Pfeifenthondreieck 18. Verbesserte Gaspipette 19. Extraktionsapp. 19. Gasapparat 20. Apparate für Unterrichtszwecke 21. Sicherheitslampe 21. Ring-Nonius-Bürette 193. Nachweis v. Benzolindampf in Luft 193. Wägebürette 194. Neue chem. Verss. u. Apparate 195. App. zum Sublimieren v. Jod, Benzoës. u. anderen Stoffen 195. Dialysator 198. Quecksilberluftpumpe 241. Metallener Innen-Rückflufskühler 242. Erhitzungsapp. f. mikroskopische Präparate 385. Apparate für fraktionierte Dest. 385. Platinpyrometer 385. Zwei Hilfsapp. zum Goniometer 385, Heifsfiltrieren 386. Präzisionsalkoholometer 433. Gasvolumeter 433. App. zum Sedimentieren u. Abfiltrieren v. Ndd. 434. Spiritusbunsenbrenner 436. Kühl- u. Extraktionsvorrichtung 437. App. z. Verdampfen im Vakuum 561. Extraktionsapp. zum Extrahieren von Fll. und breiigen Substanzen 561. Anw. d. Zentrifuge im Laboratorium 561. Versuche mit dem Zentrifugalemulsor 689. Polarisationskolorimeter 689. Gewinnung d. in W. absorbierten Gase 690. App. z. gleichförmigen Vermischen grölserer Mengen pulverförmiger Körper 692. Neuer selbstthätiger Filtrierapparat 692. Verbrennungsofen 693. Dreifufs v. Glas 693. Laboratoriumsapparate 695. Gasentwicklungsapparat 695. Albumindiaphragma für elektrolytische Zellen 767*. Neue Wasserluftpumpe mit Rückschlagventil 769. Kreiselzentrifuge 769. Pipetten zur Abmessung giftiger Fll. 774. Eiserne Gefäfse für feuerflüssige Massen 856°. Analytische Wage mit Gewichtsauflegungsvorrichtung bei geschlossenem Kasten 856°. Universalwassermotor 857. Benzinfeuerung für Verbrennungsöfen 857. Filtermacher 889. Kalorimeter 889. Neuer Titrierapparat 991. Gasvolumeter 1057. Kontinuierlich wirkender Gasententwicklungsapp. 1058.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Theorie d. Lsgg. 24. Das kryoskopische Verh. schwacher Lsgg. 24. 347. 348. 696. Lsgg. von begrenzter Mischbarkeit 25. Gesättigte Lsgg. 25. Best. d. Temperatur d. Dämpfe siedender Salzlsgg. 26. Abscheidung von Ndd. an d. Grenze v. Elektrolyten 26. Überführungszahlen in Salzlsgg. 27. Änderung d. elektrolytischen Leitungsvermögens einer Lsg. durch Zusatz v. kleinen Mengen eines Nichtleiters 27. Isomere mit einfacher C-Bindung 28. Siedepunkt d. Glaubersalzlsg. 28. Chem. Fernewirkung 65. Mehrbasische Säuren 65. Magnetische Rotation von Verbb., welche Acetyl enthalten oder Ketonderivv. sind 145. 958. Ursprung d. Farbe 145. 923. Erwiderung 147. Aufstellung d. Fundamentalformeln zur Berechnung d. maximalen Trägheitsmomentes 147. Der sogen. osmotische Druck 147. Best. d. Siedepunktes endsubstituierter Verbb. 147. 243. Zähigkeit d. Fll. 147. Affinitätsgrößen der Säuren 243. 281. Mechan. Best. d. Siedepunktes der Alkohole und Säuren 243. Elektrolytische Dissociation von Salzen 244. Zur Energetik 245. 860. Luftdruckerniedrigung und Wasserdampfabgabe 281. Umwandlungsintervalle 346. Dissociation in verdünnten Tartratlsgg. 346. Kondensations- und Verdampfungshöfe 346. Kritischer Koeffizient 347. Schmelzpunkte v. Gemengen 347. Durchgang gel. Substanzen durch Mineralfilter und Kapillarröhren 348. Geometrische Darst. d. Isothermenflächen v. Gemengen v. mehr als zwei Stoffen 388. Verh. optisch-aktiver Körper in Gemischen zweier Lösungsmittel 388. Gesetz d. thermodynamischen Übereinstimmung 388. 438. Gleichgewicht chemischer Systeme 389. Verh. v. Molekularverbb. bei d. Auflsg. 389. Stöchiometrie d. Lsgg. 390. Best. d. spez. Gew. d. Gase 390. Geschwindigkeit d. Lsg. 439. Ndd. in Lsgg. v. Salzen in organ. Fll. 439. Umsatz von Wasserstoff mit Chlor u. Sauerstoff 439. Autokatalyse 442. Chem. Gleichgewicht in mechanischen Elektrolyten 442. Zusammenhang d. Oberflächenspannung d. W. mit d. Temperatur 442. Das Leuchten der Kohlenwasserstofflamme 497. Zusammenhang zwischen d. Formen d. Sauerstoff- u. Wasserstoffverbb. d. Elemente 498. Messung des Druckes bei Gasexplosionen 498. Einfl. d. Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit wss. alkoh. Lsgg. organ. Säuren 562. Relative Siedepunkte anorganischer Halogenverbb. 563. Änderung d. Zeichens d. Rotationsvermögens 563. Chem. Theorie 564. Elastizität der Gase 564. Verdampfungsgeschwindigkeit v. Körpern in verschiedenen Atmosphären 564. Prinzip d. größten Arbeit 641. Mechanischer Kontrast zwischen Cy u. d. Halogenen 641. Beziehungen zwischen d. Konfiguration u. d. Affinitätsgrößen stereoisomerer Stickstoffverbb. 641. Diffusion v. in W. gel. Stoffen 642. Verb. d. Wasserstoffs zu Blei u. anderen Metallen 643. Spez. Wärme d. Atome 696. Allgemeine Form d. Siedepunktskurven d. Verbb. mit zentraler Substitution 696. Molekularvolume gel. Stoffe 697. Einfl. d. Alkalien u. Säuren auf die Best. d. osmotischen Druckes mit Hilfe der roten Blutkügelchen 698. Löslichkeitskurve für Salzpaare 698. Methyl- u. Äthylalkohol als Lösungsmittel 698. Chlorjodverbb. 700. Thermodynamik d. elektrolytischen Dissociation 700. Permeabilität von Niederschlagsmembranen 700. Dissociation v. Elektrolyten in Lsg. 729. Theorie der Lsgg. 729. Spez. Wärme v. Kochsalzlsgg. 731. Neutralisationswärmen 817. Löslichkeit v. Doppelverbb. 818. Änderung d. Leitfähigkeit einer Lsg. 819. Feste Lsg. 819. Messung kleiner Dissociationsgrade 859. Oberflächenspannung des W. 861. Prüfung d. Nernst'schen Diffusionstheorie 861. Rkk. d. Ferrisalze mit Sulfocyaniden 922. Manokryometer 953. Graphochemisches Rechnen 953. Hydrate des Eisenchlorids 954. Umwandlung chem. Energie in elektrische 954. Temperatur des Dichtemaximums wss. Lsgg. 956. Messung der Dampfspannung v. Lsgg. 957. Aufsteigen v. Salzlsgg. in Filtrierpapier 1060. Elektrolytische Dissociation u. Ionisation 1061. Erniedrigung der Schmelzpunkte v. Cd, Bi u. Pb beim Legieren mit anderen Metallen 1061.

Thermochemie.

Hydrierung geschlossener Ringe u. Konst. der Camphers. 28. Phenolfunktion 28. Thermische Unterss. über d. basischen Alkoholate d. Erythrits 29. Substitutionen im C und N 65. Verbrennungs- u. Bildungswärme d. Alkohols d. Ameisen- u. Essigs. 65. 924. Bildungswärme d. Na-Verbb. d. Resorcins u. Hydrochinons 147. Thermische Unterss. der zweibasischen

Säuren 148. Thermochemie d. Hydrazins u. d. Hydroxylamins 148. Thermische Unters. über das Guanidin 199. Lösungswärme v. Gasen in Fll. 200. Dinatriumverbb. der drei isomeren Dioxybenzole 200. Thermische Unterss. über d. Natriumpyrrogallole 348. Neue Beobachtungen über die kalorimetrische Bombe 443. Glyoxyls. 565. Verbrennungswärme gechlorter Verbb. 565. Thermochemische Unterss. über organ. Körper v. gemischter Funktion 566. Verbrennungswärme d. Glykols. 731. Isomere Allyl- u. Propenylverbb. 819. Verbrennungswärmen organ. Verbb. 819. Bildungswärme des Hydrazins u. d. Stickstoffwasserstoffsäure 924. Bildungs- u. Verbrennungswärme d. Nitrobenzole 924. Wärmewert der drei Funktionen d. Orthophosphors. 960.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsvers. zur Veranschaulichung d. Phänomens von Kohlenstaubexplosionen 29. Effusion d. Gase 392.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Eine Fehlerquelle bei chem. Operationen infolge Verwendung v. Gasflammen 105.

Krystallographie.

Pentahaloide d. Alkalimetalle 349. 822.

Metalloide.

Sauerstoff.

Atomgewicht des O 502. Diffusion von Sauerstoff u. Stickstoff in W. 774.
Zus. d. Luft 201.

Schwefel.

Bildg. v. Trithionat durch Einw. v. J auf Sulfite u. Thiosulfate 29. Weich gehärteter Schwefel vom Dampfzustand 105. Schwefelsäureanhydrid 105. Überschwefelsäure 149. Konservierung des H_2S-Wassers 149. Schwefeljodide 567. Unlöslicher Schwefel 731. Zerlegbarkeit d. S 775. Einw. v. NH_3 auf Sulfate 961.

Tellur.

Schmelzen u. Dichtebest. d. Tellurs 962.

Chlor.

Gasdichte d. Halogenwasserstoffss. 822.

Jod.

Dampfdichtebest. v. Jod in verschiedenen Atmosphären 30. Jodtrichlorid 149. Best. des Wassergehaltes in Jod 443. Wasseranziehung durch Jod 443. Bereitung v. reinem Jod 502. 503. Extraktion d. Jods aus natürlichen Jodwässern 861.

Fluor.

Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride u. Oxyfluoride 567.

Stickstoff.

Einw. v. Salpeters. auf Metalle 30. 313. Oxydation d. Stickstoffs durch elektrische Funken 150. Die Flamme d. brennenden Stickstoffs 202. Einfl. v. Stickoxyd auf Metalloxyde 202. 203. Synthese d. Stickstoffwasserstoffs. 314. Verh. d. salpetrigen Säure zu Salpeters. 567. Verh. des Stickoxydes in höherer Temperatur 568. Wirkg. des Eisenkupferpaares auf Nitrate u. Nitrite 700. Bedingungen d. Bildg. u. Zers. d. salpetrigen Säure 962.
Einfl. d. Untersalpeters. auf d. Volumgewicht d. Salpeters. 150. Die verschieden gefärbten Salpeterss. 282. Einw. konz. Salpeters. auf Nitrite 283. Theorie des Schiefspulvers 283.
Alkoholische Ammoniaklsgg. 31.

Phosphor.

Metaphosphate 31. Phosphorchlornitrid u. Phospham 150. Phosphorbromnitrid 203. Geschichte d. Phosphors 964.

Arsen.

Arsencyanür 106. Krystallisierte Arseniate 504. Selbsterhitzung des gepulverten Arsens 822.

Kohlenstoff.

Tetrachlorkohlenstoff 106. Kohlenstoffjodür 392. Übersättigte Lsg. v. CO_2 504.

Bor.

Bortrisulfid 444. Borpentasulfid 445. Atomgewicht d. Bors 504.

Kiesel.

Carbosiliciumverbb. 33. Basische Nitrate 106. Siliciumtetrachlorid 284. Flüchtigkeit d. Kiesels. 504. Darst. v. Si-, Al-Chloriden und anderen Chloriden 568. Chem. Verh. d. Glases 776.

Wasserstoff.

Zus. des W. u. das Volumgesetz v. Gay-Lussac 314. Molekulargew. u. Brechungsvermögen des H_2O_2 505.
Kohlensäuregehalt d. dest. W. 107. Zus. d. Seewassers 732. Eigentümliche Rk. d. W. vom Niagarafluſs 732.

Metalle.

Allgemeines.

Mineralisierende Wrkg. d. Ammoniumsulfats 445. Einw. v. SO_2 auf Oxysalze 890.

Kalium.

Natriumcyanid als Ersatz für Kaliumcyanid 822.

Natrium.

Natriumsuperoxyd u. seine Anw. als Bleichmittel 349. Graphochemie d. Glases 445. Aufbewahrung d. Natriums 778.

Ammonium.

Einfl. d. elektrolytischen Dissociation auf d. Zers. d. Ammoniumnitrits in wss. Lsg. 506. Bildg. v. Schwefels. u. Ammoniumsulfat durch brennendes Steinkohlengas 732. Zus. d. flüssigen Ammoniaks des Handels 733.

Cäsium.

Cs-Hg-Haloide 609. Krystallographie der Cäsiumquecksilberhaloide 891.

Rubidium.

Rb- u. K-Trihaloide 151. 446. Alkalijodate 506.

Lithium.

Lithiumdoppelchloride 393.

Calcium.

Einige Eigenschaften der Alkalierdmetalle 203. Basisches Calciumnitrat 393. Existenz einer sauren Mineralsubstanz in d. Erden 507. Konst. d. Chlorkalks 702.

Barium.

Dissociation v. BaO_2 1061.

Strontium.

Strontiumphosphate 151. Vollständige Ausscheidung d. Baryts aus Strontiumsalzen 446.

Magnesium.

Monomagnesiumphosphat 33.

Aluminium.

Schmelzpunkte d. Goldaluminiumlegierungen 107. Aluminium 204. Aluminiumlegierungen 314. Spez. u. Schmelzungswärme d. Aluminiums 446. Bildg. von Schwefelaluminium 507.

Cer und seltene Metalle.

Die Erden d. Cerium- u. Yttriumgruppe 393.

Chrom.

Kryoskopisches Verh. der wss. Lsgg. des violetten und grünen Chromchlorids 33. Chromsäure 33. Chromgrünherstellung durch Abbrennen 107. Einw. von Salpeters. auf Kaliumdichromat 892. Dissociation d. Chromalauns 964.

Eisen.

Ggw. v. Eisencarbonyl im Leuchtgas 34. Einw. v. CO auf Eisen 34. Dissociation d. Ferriphosphate durch W. u. Salzlsgg. 152. Rk. zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden 446. Carburation d. Eisens durch d. Diamanten. Studien über Roussin's Salz 861. Eisenrost 1062.

Zink.

Einw. d. Salpeters. auf Zn 35. Basische Nitrate des Zinks 152. Krystallisiertes basisches Zinknitrat 447. Phosphoreszierendes Zinksulfid 862.

Mangan.

Eigenschaften des Mn 35. Chemie des Mangans 35.

Kobalt.

Ni- u. Co-Verbb. 394. Kobalt 892.

Nickel.

Nickel 107. Nickel- u. Kobaltfluorür 205. Ni u. Co 568. Nickel- u. Kobaltkaliumfluorid 568. Atomgewichtsbest. v. Nickel 893. Metallcarbonyle 1062.

Zinn.

Graue Modifikation d. Zinns 508. 610.

Gold.

Cs- u. Rb-Chloraurate u. Bromaurate 508. Doppelhalogenverbb. d. Goldes 893. Au-Cd-Legierung 1063.

Platin.

Platintetrachlorid 36. Platinchlorür 36. Stickstoffsalze des Pt 315. Basische Platinverbb. 894.

Palladium etc.

Atomgewicht des Pd 350. 702. 1064. Ein Chlornitrosalz d. Pd 394. Phosphopalladiumverbb. 395. Rhodiumsalze 569.

Blei.

Bleisaures Calcium 108. Neue Jodverb. d. Bleies 395. Die sogen. Oxydation d. Bleilettern 862. Doppelsalz v. Jodblei u. Jodkalium 1064

Silber.

Kolloidales Silber 36. Verh. allotropen Silbers gg. den elektrischen Strom 152. 1065. Zers. d. Silberhaloide durch mechanische Kraft 153. Einw. von Licht auf Silberchloride 205. 702. Doppelhaloide v. Ag u. Alkalimetallen 509. Best. u. Entwässerung v. Silberoxyd 610. Silberhemisulfate 822. Verhalten d. allotropen Ag gegen den elektrischen Strom 1065.

Quecksilber.

Adhäsion v. Hg an Glas 36. Krystallisiertes Quecksilberphosphid 447. Cyanide von Zink u. Quecksilber 702. Eine begrenzte Rk. 1066.

Kupfer.

Einfl. des Arsens, Antimons u. Siliciums auf Kupfer 36. Kupfersulfite 37. Atomgewicht d. Kupfers 108. Efflorescenz d. Kupfersulfats 395. Nitrierte Metalle 447. Neue Bildungsweise basischer Kupfersulfate 448. Wassergehalt d. Cuprioxalats u. d. Cuprioxalatammoniaks 778. Neues Doppelsalz 823. Entwässerung d. Kupferoxydhydrates 895.

Wismut.

Zers. d. basischen Nitrate durch W. 396.

Kadmium.

Kadmiumhydrosilikat 106. Atomgewicht v. Kadmium 284. Atomgewicht des Cd 448. Krystalle v. metallischem Kadmium 449. Transport von festen Körpern im Vakuum durch Metalldämpfe 449. Sulfite des Zn, Mn u. Cd 569.

Molybdän.

Fluoxymolybdänsaure Salze 38. Permolybdate 153. Übermolybdäns. 206. Einw. metallischen Molybdäns und Wolframs auf Lsgg. v. Silber, Gold und anderen Metallen 285. Bildungsweise d. Übermolybdäns. u. deren Salze 549. Molybdänoxyfluorid 569.

Wolfram.

Komplexe anorganische Säuren 396. 449. Krystallform d. Metawolframate 824.

Legierungen

Mikrographische Analyse der Legierungen 450. Legierungen v. Fe, Al u. Mn 734.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Wechselseitige Übergänge zwischen der Fettreihe u. Benzolreihe 66.

Krystallographie.

Bromzimmtaldehyd 285. Rechts- u. Links-Sobrerol 350. Krystallographisch-chemische Unterss. 351. Isomorphismus einiger organ. Substanzen 643. Krystallform des salzsauren Cystins 643. Krystallographische Unterss. an organ. Verbb. 644. Die krystallographischen Beziehungen einiger Bromderivv d. Anhydroecgonins 644. Glykokollderivv. 645.

Reihe der fetten Körper.

Substitution in d. aliphatischen Reihe 611.

Kohlenwasserstoffe.

Metallderivv. d. Acetylens 154. Acetylenhomologe 397. Explosive Verbb. des Cu und Ag mit Acetylen 450. Neue Darst. d. Acetylens 964. Darst. v. Acetylensilber 1066.

Nitropropylen (Nitroallyl) 154. Explosion v. Äthylen mit weniger als seinem Volum O 509. 965. Synthesen d. Äthylenkohlenwasserstoffe mit $ZnCl_2$ 570. Einw. v. Br in Ggw. v. $AlBr_3$ auf die Kohlen-

wasserstoffe mit ringförmigen Kernen 734. Einw. von salpetrigsaurem Silber auf Methylenjodid 735.
Isomerie in der Reihe mit C_6 286.
Die ersten Reduktionsprodd. v. Nitrokörpern durch Zinnchlorür 155. 1.3-Dinitropropan 155. 735. Flammenlose Verbrennung v. natürlichen Gasen 1067.

Alkohole.

Einw. d. Metalloidnitride u. Hydronitride auf Hydroxycarbonverbb. 397.
Einw. v. Chlor auf die Alkohole d. Fettreihe 287.
Die Alkohole d. Fuselöls 206.
Sekundäres Hexylalkohol d. Mannits 451.
Pinakon u. seine Derivate 510.
Rückstände von der Darst. d. Propylenglykols 452.
Spez. Wärme des Erythrits und Mannits 571.
Optisches Verh. d. Dulcits 646.

Säuren.

Dissociationskonstante organ. Säuren 352. 702. Darst. v. Säureanhydriden, Säurechloriden und gechlorten Säuren der Fettreihe 952*.
Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen 155. Neue Darst. d. gebromten Fettss. 207. Einw. d. alkalischen Nitrite auf Bromfettsäureäther 207.
Neue Hyposulfonss. 316.
Darst. d. Akryls. 317.
Addition von Brom zu Acetylendicarbons. 863. Crotonss. und Derivv. ders. 864. Bldg. v. fester Crotons. 864. Einw. v. Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther 864. Addition von Brom u. Chlor zu fester Crotons. 865. Homologe d. Äpfelsäure 865.
Bromadditionsprodd. d. Angelikasäure und Tiglinsäure 965.
Neue ungesättigte Fetts. 646.
Stereochemie der Erukasäure u. Brassidinsäure 735.
Spaltung der Milchsäure in ihre optisch-aktiven Komponenten 352. 702. Einw. v. Schwefels. auf β-Trimethyläthylidenmilchs. 571.
Wechselseitige Umwandlung der Laktone u. d. Oxyss. 452.
Stereochemie d. Trioxystearinss. aus d. Ricinusöls. u. d. Ricinelaïdins. 155.
Einw. v. K-Permanganat auf organ. Säuren 453.
Kaliumtetroxalat 896.
Dibrommalons. 66. Elektrolytische Synthese zweibasischer organ. Säuren 511.
Bernsteins. 155. Zweifach gebromte Bernsteinss. 1067.
Normale Brenzweins. oder Glutars. 207.
Derivate der Sebacins. 352.
Dicarboxyglutacons. 896.
Einw. v. Benzaldehyd auf das Ammoniakderiv. der Dehydrodiacetyllävulins. 67.
Einw. v. Jods. auf Lävulins. 353.
Äthylester d. inaktiven Äpfels. 646.
Laktonbildung 1068.
Euxanthons. u. Euxanthon 287.
Saures Calciumtartrat 38.
Isoarabins. 317. Einw. des S auf die Salze mehrbasischer Säuren in Ggw. v. W. 454. Isarabins. 647. Weinsäureäther 866. Kaliumditartrat 897. Darst. von Weinsäure aus Stärke, Dextrin oder Fruchtzucker 952*.

Äther.

Alkyljodide 38. Darst. d. Alkyljodiden 353. 702.
Katalytische Wrkg. v. $AlCl_3$ auf Kieselsäureäther 1017.
Einw. saurer ungesättigter Äther auf Natriumcyanessigäther 67.
Dioxobernsteinsäureester 157. Verseifung d. substituierten Essigester 455. Synthesen mittels Cyanessig- u. Cyanbernsteinsäureäther 702.
Einw. v. salpetr. Säure auf Acetbernsteinsäureester und Diacetbernsteinsäureester 157. Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther 207. Konst. des Natriumacetessigäthers 208. 612. Konst. d. Acetessigäthers u. d. Formylverbb. d. Säureäther und Ketone 208. Carbacetessigäther 571. Einige Reaktionen mit Acetessig- u. Salicylsäureäther 1018.
Vegetabilische Cholesterine 287.
Pferdefett 288. Maisöl 317. Einw. von Zinkstaub und Alkohol auf Chlor-α-dibromhydrin 456.

Aldehyde.

Isomerie 68. Eigenschaften d. Dämpfe d. Formaldehyds 457. Molekulargewicht d. Metaldehyds 647. Formaldehyd 647. Derivv. d. Chlorals 897. Kondens. des Acetaldehyds mit Aceton 1068.
Darst. v. Aldol u. Crotonaldehyd 457. Darst. v. Crotonaldehyd 457.
Glykolaldehyd 647. 897.

Ketone.

Verh. d. Zuckerlsg. zu Aceton 157. Löslichkeit v. organ. Salzen in Aceton 157. Spez. Gew. der wss. Acetonlsgg. 158. Löslichkeit v. Aceton in Lsgg. v. Kohlenhydraten 158. Geschichte des Rhodanacetons 702. Rhodanaceton, Best. und Darst. 703. Monochloraceton 736.

Glyoxalin 511. Kondensation v. β-Diketonen mit Harnstoff u. Thioharnstoff 866.

Oxime.

Existenz zweier Acetaldoxime 38. 355. Oxime 353.

Sulfide.

Oxydationsprodd. d. Merkaptursäuren 159. Cystin u. Cysteïn 161. Bildg. d. Sulfine u. d. Methylsulfids 209. Thetincarbonsäuren 648.

Amine, Amide, Imide, Phosphine.

Chlorderivv. d. Isobutylamin 163. Hydroxylamin 209. Darst. u. Reinigung der Propylamine 317. Einw. von Oxaläther auf Propylamin 318. Hexamethylenamin 397. Einw. v. alkoh. Natron auf Chlordiamylamin u. Chlordiisobutylamin 458. Alkylderivv. d. Hydroxylamins II. 458. Halogen-Additionsprodd. v. Salzen organ. Basen 571. Molekularverbb. der Amine 867. Triamidopropan 897. Selen- und schwefelhaltige Derivv. des Äthylamins 967.

Neue Derivv. d. Glutamins. 736.

Propylamidoessigs. 318.

Amid u. Imid d. Schwefels. 648.

Darst. d. polymeren Di- u. Trichloracetonitrils 512.

Diäthyldithiophosphins. 704.

Tri-, Tetra-, Penthamethylen.

Trimethylen 318. Konfigurationen d. Polymethylenringe 825. Derivv. d. Trimethylenchlorobromids 897.

Furfuran.

Prodd. d. trocknen Dest. 356. Oxime d. Furfurols, Thiophenaldehyds u. Önanthols 705. Bildg. v. Furfurol aus Glycuronsäure 705.

Pyrrol.

Pyrazolderivate 210. Einw. v. Natrium u. Kohlens. auf Antipyrin 318. Sulfoss. d. Phenyldimethylpyrazlons 952*. Säuren d. Pyrazolreihe 968. Synthese v. Pyrazolderivaten 1068.

Kohlehydrate.

Fixierung v. J durch Stärke 163. Oxydationsprod. d. Stärke 164. Die nicht krystallisierbaren Prodd. d. Einw. der Diastase auf Stärke 825. Wrkg. des Wasserstoffsuperoxydes auf d. Stärke 867.

Synthese der Zuckerarten 68. Eine aus Leinsamenschleim entstehende Zuckerart 288. Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Glukose 398. Verh. v. Zucker u. Raffinose beim Kochen mit W. 458. Pentosane 458. Multirotation d. Zuckerarten 458. Xylose aus Quittenschleim 458. Xylose, Drehungserscheinungen 513. Multirotation d. Rhamnose und d. Saccharine 513. Glycons. 514. Rhamnons. 514. Galaktons. u. Galaktonsäurelakton 515. Fucose 515. Der Honig 516. 614. Aromatische Zuckerarten 648. Bildg. d. Dextrans 648. Pentacetate d. Glykose 706. Best d. Stachyosegehalts d. Wurzelknollen v. Stachys tuberifera 736. Charakterisierung v. Zuckerarten 737. Kohlehydrate d. Kaffeebohnen 1019. Kleinere Mitt. 1068.

Kohlehydrate 288. β-Galaktan 400. Hefegummi 572. Arabischer Gummi 573. Neu organ. Ferment d. Kirschgummi 573.

Bildg. v. Essigs. aus Cellulose u. anderen Kohlehydraten 400. Best. v. Molekulargewichten v. Cellulosederivv. durch die Gefrierpunktsmethode 401. Rk. der Lignocellulosen 401. Denitrifizierung d. Schiefsbaumwolle 401. Suberin 516.

Cyanderivate.

Einw. v. HCy auf Quecksilberchlorür 516.

Krystallwassergehalt des Rhodanbariums 649.

Neue Darstellungsweise d. Cyanamide 459. Cyanacetylamin 516.

Nitro- u. Amidoguanidin 68. 402. Azodicarbons. 518.

Fulminur- u. Desoxyfulminurs. 778.

Kohlensäurederivate.

Derivv. d. Urethans 69. Einw. v. Br auf Allylthiocarbimid 211. 707. Propylharnstoff 459.

Thioharnstoff 39. Thioharnstoffe 39. Amidotolylurethan 356. Verbb. v. Thioharnstoff u. Thiocarbimiden mit Aldehydammoniak 403.

Neue Rk. gewisser Xanthinkörper 649.

Aromatische Reihe.

Kohlenwasserstoffe.

Braunkohlenteer 70. Einw. v. Aluminiumchlorid auf aromatische KW-stoffe 404.

Tribrommononitrobenzol 459. Dipropargyl u. Benzol 707. Hexajodbenzol 737.

Kryoskopische Studien in d. Benzolreihe 460. Einw. v. Chlor auf o-Nitrotoluol 649. Sandmeyer'sche Rk. 1069.

Trennung d. Xylole 39. Künstl. Moschus 70. Synthese d. Dihydro-p-xylols 319. Xyloldisulfonss. 461. Derivv. d. Metaxylols 519.

Einw. v. Malonylchlorid auf Äthylbenzol 319.

Mesitylen 898.
Chlordurolsulfonsäue 737. p-Diäthylbenzol 826. Carotin 615.
Benzylpentäthylbenzol 826.
Naphtene und deren Derivv. 211. 519. Phenylacetylenjodid 737. Addition von Jod zu den Derivv. des Acetylens 739. Monojodphenylacetylen 739.

Phenole.

Kondensationen ungesättigter KW-stoffe mit Phenolen 707.
Darst. d. Dinitrophenols $C_6N_2(OH)^1(NO_2)^2(NO_2)^4$ 40. Rkk. d. Natriumsulfonsäurephenylesters auf Jodoform 164.
Kondensationsprodd. u. Amidophenole 779.
Thymol 70.
Halogenderivv. d. Chinons 165. 462. Halogenderivv. d. Chinons 165. 462.
Best. d. chem. Ortes in den Dioxythiobenzolen 521.
Natriumbrenzkatechin 70. Asbolin 289.
Einw. v. H_2SO_3 auf Hydrochinon 40.
Acetonresorcin 319. Sulfocyanresorcin 320. 779. Einw. v. Chlor auf Phenole 404. Verh. v. Thiocarbonaten zu Phenolen 573.
Homobrenzkatechin 462.
Konst. d. Pyrogallols 462. Antimonite d. Pyrogallols 868.
Derivv. d. Hydrochinons, Resorcins und Phloroglucins 707.
Isapiol 574. Einw. kaustischer Alkalien auf d. Dioxymethylengruppe im Isosafrol 708.

Alkohole.

o-Nitrobenzylalkol 898. Einw. v. Schwefelkohlenstoff auf Amidobenzylalkohol 899. Synthese des 2-Dimethyldihydrindols 899. Derivv. d. o-Amidobenzylalkohols 899.
Entstehung d. Phenylenoxyds 357.

Äther.

Sulfonsäureester 357.
Sulfonss. d. Anisole 41. Phenetolsulfoss. 165. Darst. v. p-Phenetol- u. p-Anisolcarbamid 952*.
Einw. v. Phtalylchlorid auf Phenole 71.
o-Cyan- u. o-Nitrobenzylchlorid 900.
Spaltung d. Phtalide durch kaustische Alkalien 1070.
Fluoresceïn, Galleïn u. Aurin 290. Fluoresceïngruppe 320. Sulfonphthaleïne 1019.

Aldehyde.

Einw. v. Acetylchlorid auf o-Hydroxyaldehyde 462.
Kondensationsprod. v. Benzaldehyd und Cyanessigsäureäther 41. Darst v. p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd 64*. Darst. v. m-Amidobenzaldehyd-p-sulfos. aus m-Nitro-p-chlorbenzaldehyd 64*. Eigenschaften u. Derivv. d. p-Chlor-m-nitrobenzaldehyds 71. Kondensationen des o-Amidobenzaldehyds 166. Darst. und Nitrierung des Orthochlorbenzaldehyds 1070.
Darst. d. beiden isomeren Monomethyläther d. Protokatechualdehyds 767*. Darst. v. Vanillin aus Vanilloylcarbons. 768*.

Säuren.

Dibrombenzoës. 42. Hydrobenzoëss. 649. o-Cyanbenzoës. 708. Jodosobenzoës. 740.
(2—5) u. (2—6)-Dichlorbenzoëss. 71.
Nitrierung und Bromierung d. p-Brom-o-toluyls. 42.
Zerlegung d. Phenyldibrompropions. 900.
Mesityl- u. Mesitons. 574.
Salicyls. 43. Einw. d. Hitze auf Salicyls. 72. Krystallformen der Na-Derivate substituierter Anilss. 166. 463. Darst. v. Tetrathiochlordisalicyls. 1014*.
Mandels. u. ihr Nitril 72.
Einw. d. Salpeters. auf Bromtrinitrophenylmalonsäureester 463. Phenylbrenztraubens. u. Phenylglycids. 651.
Einw. v. Chlor auf 1,3,5-Dioxybenzoës. 740.
Umwandlung d. Galluss. in Pyrogallol 212. Dibromgalluss. 320. Unbeständigkeit d. Carboxyls in d. Säurephenolen 406. Äther der Gallus- u. Dibromgalluss. 575.
Gerbstoff d. Kastaniennufsschale 72.
Konst. d. Benzols 166.
Spaltung d. Äther einiger Chlor-β-ketonss. durch verd. Schwefels. 708.

Ketone.

Carbaminthioacetophenon 43. Oxyketonfarbstoffe 72. Verh. der aromatischen Oxyketone gegen Schwefels. u. Ammoniak 73. Best. d. Carbonylsauerstoffs u. d. Acetons 74. Darst. einiger aromatischer Nitroketone 521. Säuren aus d. Dicyanhydrin d. Benzoylacetons 741.

Schwefelderivate.

Oxalylorthoamidophenylmerkaptan u. Oxalylorthoamido-α-naphtylmerkaptan 168. Diamidosulfobenzid 213. Organ. S-Verbb. 321. Organ. Schwefelverbb. 900.

Metallorganische.

Metallorgan. Verbb. d. aromatischen Ketone 168. Hydrat u. Salze d. Methylphenylmerkurammoniums 522.

Amine, Amide, Imide, Phosphine, Sulfine.

Kondensationsprodd. d. Furfurols mit aromatischen Basen 522.

Dibenzylcarbinamin 44. Polymethylenbasen aus Benzidin und Tolidin 321. Diacyl-o-diamine 321. Bestimmung der Zahl der NH_2-Gruppen in org. Basen 357. Schiff'sche Basen 406. Einw. v. Aldehyden a. Phenyl-o-Naphtylendiamin 709. Orthodiamine 709. Substituierte o-Phenylendiamine 710. p-Tolyl-o-naphtylendiamin 710. Einw. v. Furoin auf o-Diamine 711. Einw. v. Formaldehyd auf Orthodiamine 741. Darst. v. Aminen d. fetten und aromatischen Reihe aus Alkoholen 1014*.

Umwandlung d. Anilins in Nitrobenzol 575. Einw. von Anilin auf Benzil 652. Kondensationen mit Formaldehyd 742.

Bildung v. Diphenylamin aus o-Brombenzoës. 358. Einw. von Formaldehyd auf Orthodimethyltoluidin 358. Einfl. der für einen Benzolwasserstoff subsituierten Methylgruppe auf die Eigenschaften d. o Toluidins 408. Triamido-trinitrobenzol Einw. v. Aminbasen auf Glyoxalnatriumdisulfit 779. Derivv. des Diphenylparaphenylendiamins 779. m-Amidodialkyl-o-toluidine 968.

Ammoniumbasen des Phenylakridins 169. Carbaminsäurechloride der drei isomeren aromatischen Basen 169. Derivate des Phenylendiamins 868.

Anisoline 465. Oxazinfarbstoffe 969. Dinitrochlortoluol und Synthese von Azinfarbstoffen 971.

Phenylanthranils. u. Akridon 169. Akridonderiv. 170. Methylhydrooxytoluchinoxalin 410. Bildungsweise der Oxazoline 410. Paratolylglycin 466. Derivv. der Anilido- und o-Toluidoessigsäure 466. Derivate d. Naphtalidoessigsäure 467. Derivv. der α-Amidopropionsäure 468. Anilidoisobuttersäure 469. Derivate der α-Amidonormalbuttersäure 469. Toluidoisobuttersäure 470. Imidazole u. Konst. des Glyoxalins 471. Derivv. der α- u. β-Naphtalidoisobuttersäure 471. Asymmetrische Amidoisophtalsäure 780. Abkömmlinge des Indazols 1071. Kondensation v. Amidophenoläthern mit Aldehyden u. Ketonen 1071.

Chinazolin 901. Tolylindazol 1071.

Oxydation d. Phenylhydrazins 75. p-Phenetylhydrazin u. p-Äthoxyantipyrin 75. Derivv. d. Phenylhydrazins, Hydracetins u. Antipyrins 170. p-Oxyalkylderivv. d. Phenylhydrazins 321. Verh. d. Dehydrodiacetyllävulins. zu Phenylhydrazin u. Hydroxylamin 321. Anorg. Derivv. d. Phenylhydrazins 358. Thionylchlorid u. aromatische Hydrazine 359. Einw. d. Chloride d. Phosphors, Arsens, Bors u. Siliciums auf aromatische Hydrazine 360. p-Thiophenylhydrazin u. Thionylthioanilin 361. Einw. v. Arsenchlorür auf tertiäre aromatische Amine 361. Einw. d. o-Nitrobenzylchlorids auf Phenylhydrazin 711. Einw. v. Phosgen auf Natriumphenylhydrazin 742. α-Phenylhydrazidopropions. 743. β-Succinylphenylhydrazid 780.

Tetrabenzyl- u. Tetra-p-tolyloxamid 170. Phtalamidone 322. Mandelsäureamid 361. Einw. v. Trimethylenchlorbromid auf aromatische Amine u. Amide 712. Di- u. Tribenzamid 901.

Einw. d. Äthylendiamins auf Thioamide 322. Dithiocarbonss. 827.

Merkuranilinverbb. 213. Darst. d. Methylbenzoylanilids 323. Einw. v. Sulfurylchlorid auf Acet-o- u. -p-toluidid 361. Einw. v. alkoholischem Kali auf die Anilide, Toluide u. Naphtalide d. α-Brompropion-, normal- u. isobutters. 901.

Neue Bildungsweisen d. substituierten Imide 170. Sulfotoluylsäureimid (Methylsaccharin) 171. Existenz v. Raumisomeren bei Carbodiphenylimid u. Carbodi-p-tolylimid 712.

Dimolekulare Nitrile 108. Einw. d. Aldehyde auf Cyanessigs. 323. Tricyanidbildg. aus Nitrilen u. Säurechloriden 362. Jodwasserstoffadditionsprodd. d. Nitrile 781.

Dinitrosoazobenzol 44. Dinitrosacyle 971.

Äther des Chinonoxims 473.

Neue Synthese mittels Diazoverbb. II. 172. Zers. d. Diazoverbb. 214. Äthylenderivv. d. Diazoamidoverbb. 214. Azoniumbasen 323. Konst. d. Nitrosoazokörper 523. 743. Phenmiazinderivv. 973.

Monoacipiperazine 973. Piperazingruppe 974.

Die den Nitroverbb. entsprechenden Phosphorderivv. 172.

o-Chlorbenzaldoxime 44. Victor Meyer u. die Oxime 45. Einw. v. Diazoverbb. auf Oxime 109. Amido- u. Urethano-Tolyloxamss. 215. Ronfiguration d. Aldoximessigs. 323. Ronfiguration v. Aldoximen 824. Ronfiguration v. γ-Ketoximss. 324. Einw. d. salpetrigen Säure auf ungesättigte Verbb. d. aromatischen Reihe 324. Oxime u. Hydrazone 410. Stereoisomere Dioxime aus Acet- u. Benzoylessigäther 411. Oxime fettaromatischer Ketone 473. Einw. v. Phenylhydrazin auf isomere Aldoxime 903. Struktur d. Oximidgruppe in d. Äthern d. Oxime 904. Einw. v. Phenylhydrazin auf d. Benzoylderivv. d. α-Aldoxime 904. Bildg. d. Benzonitrils aus α-Lenzaldoxim 905. Struktur d. isomeren Aldoxime u. Ketoxime 906. Oxim d. Benzils 906. α-Benzylphenylhydrazin u. Oxydation d. Hydrazone 909. Darst. d. Benzoylanhydrids u. Bildg. d. Dehydracets. aus Acetylchlorid 909. Kondensationsprodd. d. β-Benzoylphenylhydrazins mit d. Aldehyden 910.

Entstehungsverhältnisse einiger substituierter Indole 713.

Kohlensäurederivate.

Das zweiwertige Kohlenstoffatom 475. Phenylanilcyanamid u. β-Diphenylsemithiocarbazid 868.
Einw. v. Ammoniak u. aromatischen Aminen auf Dinitrosacyle 172. Thymolglycurons. 173. Isomerie d. Thioharnstoffe 173. 478. Einw. d. Silbercyanids auf das Dibenzyl- u. p-Ditolylharnstoffchlorid 173. Stereoisomere Thiosemicarbazide 911. Diphenylanilguanidin 913.

Styrolgruppe.

Bromopians. 325.
Derivv. d. Eugenols u. anderer Phenole 109.
Bildg. v. $C_{18}H_{12}$ aus Phenylpropions. 173.
Darst. von Zimmtsäure-Guajacolester 64*. Phenylhydrindon 325. α-Phenylhydrozimmts. 325. Bildung v. Hydrindonderivv. 326. Condensation d. Zimmts. mit Kohlenwasserstoffen 326. B_3-Methylhydrozimmtss. 326. Ceduktion d. Cumarons 363. $\alpha_1\beta_1$-Dichlorzimmts. 744.

Diphenylgruppe.

Dibiphenylenäther 1072.
Benziloxime 714.
Tetramethyl-m-diamidobenzidin 110.
Carbazol 744.
o-Tolidindisulfons. 478.
Kondensation v. Chlorbenzil mit Phenol u. Mono- u. Dimethylanilin 575.
Isomere Umwandlungen in d. Stilbenreihe 363.
Oxyaurine u. Oxyaurincarbonss. 744.
Neue Synthese d. Diphenylenoxyds 745.
Desaurin 174. Derivv. d. Desoxybenzaïns 363.

Indiggruppe.

Indigotri- u. -tetrasulfos. 615.
Verh. d. Indols und seiner Derivv. zum Raoult'schen Gesetz 524. Affinitätskonstante einiger Säuren d. Pyrrol- u. Indolreihe 714.

Terpene und Campher

Amerikanisches Terpentinöl 174.
Terpene u. ätherische Öle 174. 413. 414. 782. 783. 827. Synthese des Dihydrobenzols 175. Terpene 290. 291. Einw. v. Chlor auf Dipentendichlorhydrat $C_{10}H_{16}$·HCl, bearbeitet v. A. Hesse 414. Bemerkung zur Mitteilung v. A. Baeyer 653.
Hydrazide d. Camphers. 717.
Neue Derivv. des Amethylcamphonitroketons 175. Färbevermögen d. Amethylcamphonithroketons 176. Konst. d. Camphers 327. Alkylcyankampher 415. Methylierte Camphocarbonäther 416. Camphergruppe 913. Darst. v. Camphocarbons. aus Campher 1014*. Darst. v. Campher 1015*. Camphole u. Campher 1072.
Oxydation d. Camphers. 176. Säurefunktion d. Champhers. 292. Darst. d. Camphols. 328. Camphen u. Camphers. 328. Funktion d. Camphers. 328. Cineols. 525. Erklärung 653. Methyläther d. Camphers. 475.
Zus. d. Sandes d. niederländischen Dünen 680.
Vergleichung d. Bornylamins u. Fenchylamins v. J. Griepenkerl 215. Fencholenamin v. L. Jenckel 216.
Menthen 479. Amerikanisches Menthol 525.

Naphtalingruppe.

Disulfhydrate u. Dirhodanate d. Naphtalins 784. Oxydation und Sulfonierung organ. Substanzen durch Ammoniumdisulfat 829.
Naphtalintrisulfos. u. Derivv. ders. 110. Triderivv. d. Naphtalins 575. 1,2-Dicyannaphtalin u. 1,2-Naphtalin-Dicarbons. 717. 1 : 2 : 7 Naphtalinnitrochlorsulfons. 718. Monochlornaphtalinsulfonss. 718. Isomere Naphtalinderivv. 915.
Derivv. d. α- u. β-Naphtylacetylens 829. Methylnaphtaline 869.
α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther u. Derivv. 45. Darst. einer Mono- u. einer Disulfosäure d. 1,8-Amidonaphtols 64*. Nitro-β-Naphtole 216. 479. Derivv. d. p-Amidonaphtoläthers 976. Einw. v. β-Naphtol auf Formaldehyd 1074.
Nitro-β-naphtochinon 216. Einw. v. Chlor auf Nitro-β-naphtochinon in Eisessiglsg. 217. Einw. v. Chlor auf Nitro-β-naphtochinon in Chloroformlsg. 218. Indulinbildg. 784.
Einw. v. Anilin auf die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbons. 784.
Konst. d. Lapachos. 219. 719.
Die 4 isomeren Monooxyxanthone 111. Nebenprodd. bei d. Darst. v. Oxyxanthonen 111. Xanthone u. Oxyxanthone d. Naphtalin- u. Chinolinreihe 111. Oxychinone 112.
Nitrierung v. β-Naphtylamin 329. Pr.-3-Methyl-α-naphtindol 745.

Phenanthren- und Anthracengruppe.

Einw. v. Salpeters. auf Anthracen 976.

Pyridingruppe.

Darst. eines neuen Pyrazolons aus Krotons. u. Phenylhydrazin 64*. Darst. v. Ace-

tylamido-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon 104*. Pyridincarbonss. aus Berberin 176. Darst. v. Pyridinderivv. 363. 719. Synthese vierfach hydrierter Pyridinderivv. 416. α-Methyl-β'-äthylpyridylalkin 417. n-Methyl Δ^1-tetrahydro-α-oxäthylenpyridin 417. Stickstofffreie, aus d. Pyridincarbonss. entstehende Säuren 576. Tetravinylpyridin 745. Einw. v. Pyridin auf d. Haloide des Cd 785.

Chinolingruppe.

β-Oxäthyl-ana-acetylamidochinolin 45. Einw. v. N_2O_3 auf organ. Verbb. 46. Chinolinringbildg. 112. Chinaldinsynthese 329. Einw. v. Benzaldehyd auf α-α'-Lutidin 417. Hydrofurfuryllutidindicarbonsäureester 418. Alkyl- u. Alkylenderivv. d. Cinchonins. 480. Die quaternären Ammoniumbasen d. Chinolinreihe 526. Ketone d. Chinolinreihe 719. Cinnolinderivv. 720. Keto- u. Thiochinazoline 720. Amidoderivv. d. Chinolins 746. Phenyllutidindicarbons. 785. Die Hydrazine d. Chinolins 915. Einw. v. Brom auf Aldehydcollidin 916.

Weniger bekannte Körper.

Cephalanthin 363. Cascarin 481. 829. Jalapin 786. Bestandteile d. Kakaobohne 787.

Piperidincarbonss. 746. Derivv. d. Photosantons. 869.

Umwandlung v. Cupreïn u. Chinin in homologe Basen 47. Scopolamin 47. Molekulargewicht d. Peptone 47. Vork. v. Fumarin in d. Papaveraceen 47. Darst. v. Digitogenin 48. Digitalin verum 48. Berberisalkaloïde 112. Berberin u. Hydroberberin 112. Apochinchonin u. Diapocinchonin 112. Chinaalkaloïde 113. 871. αβ-Dipiperidyl 177. Aconitin 219. Corydalin 220. 481. Hydrojodverbb. einiger Chinaalkaloide 293. Digitalons. 329. Hyoscin 418. Alkaloïde in d. Wurzel v. Corydalis cava 418. Kondensation zwischen Aldehyden u. Benzoylpiperidin 418. Jodmethylate d. Chinins 418. Nucleïne 419. Ein neues Leukomaïn 419. Cincholin u. Fluorolin 481. Solanaceenalkaloïde 527. Konst. der in der Cotorinde enthaltenen Substanzen 527. Amorphes Chinaalkaloïd 527. Einw. v. PCl_5 auf Methylhydrocotoin u. Methylprotocotoin 527. Neue Verbb. d. Piperidins 529. Homopiperidins. 577. Atropin u. seine Isomeren 577. Sparteïn 578. Verbreitung d. Alkaloïde in d. Strychnosarten 578. Chinioidin 615. Cocablätter 616. Chrysanthemin 617. Lysin 720. Darst. v. gerbsaurem Chinin 721. Hyoscin 721. Alkaloïde d. Sabadillasamen 747. Tropacocaïn 747. Hydrastin 787. Oxydation d. Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd 791. Dimethyldipiperidyl 791. Nicotin 793. Mekoninmethylphenylketon 830. Wrkg. v. Jodwasserstoffs. auf Cinchonidin 830. Papaverins. 831. Laudanin 831. Umwandlungen d Cinchonins 831. Esterifizierung d. Opians. 832. Cytisin und Ulexin 832. Maßanalytische Best. d. Alkaloïde 871. Umwandlung d. Chinaalkaloïde in Isomere 916. Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidinbasen 917. Alkaloide d. Thees 917. Doppelsalze d. Chinins 977. Cocablätter 1074.

Proteïde od. Albuminoide d. Hafers II. 49. Einw. v. $CaCl_2$ auf Eiweiß 177 Verh. d. Milch bei d. Fäulnis 178. Jodalbuminat u. Konst. d. Eiweißmolekülś 294. Konst. d. Peptone 481. Xanthoproteïn 529. Chem. Eigenschaften d. retikulierten Gewebes 747. Rotationsvermögen d. Fibroins 748. Darst. u. Eigenschaften d. Fibroins 978.

Umwandlung v. Isopren in Kautschuk 115. Genetische Beziehungen zwischen d. Harzen u. Gerbsäuren 529. Die Harze von Ficusrubiginosa und Ficus macrophylla 1020.

Citronellon 49. Ätherisches Öl d. Blätter v. Cinnamomum ceylanicum 49. Unters. d. flüchtigen Öls der Lindera sericea Bl. 116. Eucalyptusöle 179. 918. Lavendelöl u. Bergamottöl 220. Ätherisches Öl v. Cochlearia Armoracia 530. Vork. d. Thymols im ätherischen Öle v. Mosula japonica 618. Vork. v. Essigsäureester d. Borneols im ätherischen Öl v. Abies Sibirica u. Abies pectinata 793. Das ätherische Öl d. Knoblauchs 838. Das ätherische Öl d. Küchenzwiebel 838. Aldehydartige Stoffe in flüchtigen Ölen 872. Krystallisiertes Dichlorhydrat aus Eucalyptusöl 978.

Eupatorin 50. Absinthiin 50. Einw. v. Phenylhydrazin auf Cantharidin 50. 919. Anemonin 51. Hyänanchin 364. Reduktionsprodd. d. Santonins 530. 834. Einw. v. HCl. auf Santonin 871. Einw. d. Diamine auf Cantharidin 979. Einfl. d. farbigen Lichtes auf die Entwicklung d. Tiere 979.

V. Gärungschemie und Bakteriologie.

Vergärbarkeit v. Dextrinen 231. Diastase-Wrkg. 221. 721. Fraktionierte Gärung. 222. Einfl. v. Mineralsalzen auf Milchsäuregärung 222. Hydrolytische Wrkg. d. Hefe 222. 531. Neue Torulaart 531. Ein Verdauungsferment in Anagallis arvensis 532. Schützender Einfl. der Stärkeumwandlungsprodd. gg. Diastase 532. Beziehungen zwischen fettspaltenden u. glycosidspaltenden Fermenten 579. Hefenreinzucht 618. Schimmeln tierischer u. pflanzlicher Stoffe 793.

Gärung d. Blutes 721. Bildung und Abgabe von Ammoniak während der Fermentation 924. Selbstgärung der Hefe 1074.

Speichel, Mikroorganismus 75. Milch- u. Butterfehler 75. Zers. v. Mannit und Dextrose 76. Die Brotgärung 76. Enzyme der Mikroorganismen 76. Cholerakommabacillen 77. Kresole 77. Unters. der Milch auf Tuberkel-Bacillen 78. Ptomaïne einiger ansteckenden Krankheiten 222. Denitrifikation durch den Spaltpilz 223. Soldatenbrot 223. Neuer Bacillus im Regenw. 223. Phenylbors. 224. Einfl. d. Lichtes auf Bakterien 224. Bakteriologische Wasserunters. 224. Phialea temulenta 224. Antiseptische Eigenschaften des Formaldehyds 224. Entgiftende Vorgänge im Erdboden 225. Eiweifshaltige Nährböden 225. Streptokokkus pyogenes 225. Alexin d. Ratte 225. Fll. bei niederer Temperatur abzudampfen 226. Gingerbeer-Mikroorganismen 226. Tetanus virus 227. Bakterien des rohen Genufsfleisches 227. Sterilisierung u. Aufbewahrung v. Injektionsfll. 227. Reifungsprozefs d. Emmenthalerkäses 228. Stoffwechselprodd. zweier Euterentzündung veranlassenden Mikroben 228. Bakterien auf saurem Nährboden 228. Bakterienkultur mit verschiedenen Gasen 229. Einfl. d. Mineralfilter auf mikrobenhaltige Fll. 229. Typhusbacillen 330. Kultur d. anaëroben Mikroorganismen auf festem, durchsichtigem Nährmittel 330. Einfl. d. Nährgelatine auf d. Entwickelung d. Mikrobenkolonien 330. Erreger der Influenza 331. Sterilisierte eiweifshaltige Nährböden 331. Feldmausplage in Thessalien 331. Gärung d. Arabinose 532. 722. Typhusbacillen im Cistern-Wasser 533. Durchgang v. Caseïnlsgg. durch Porzellan 533. Farbstoff des Micrococcus prodigiosus 533. Toxin d. Diphteriebacillus 533. Bereitung d. Nährbouillon für bakteriologische Zwecke 534. Anaërobe Züchtung d. Bakterien 534. Flasche zur Sterilisation 534. Biologie d. Krankheitserregenden Bakterien 534. Antiseptische Eigenschaften d. Formaldehyds 579. Prüfung v. Filtereinrichtungen 618. Königsberger Wasserleitungswasser 618. Kultur anaërober Bakterien 619. Verfahren, keimfreies W. zu gewinnen 619. Nachw. d. Tuberkelbacillen im Auswurf 619. Einfl. d. Lichtes auf Bakterien 619. Verteilung d. Wasserbakterien in grofsen Wasserbecken 620. Stoffwechselprodd. v. Mikroorganismen 722. Untersuchungsergebnisse betreffend den Streptococcus longus 722. Bakterienfeindliche Stoffe tierischer Organe 722. Bakteriologisches Verh. d. Thiophendijodids 723. Isolierung eines „Lab"-Fermentes aus Bakterienkulturen 723. Durchlässigkeit d. Chamberland'schen Filter für Bakterien 723. Asiatische Cholera beim Meerschweinchen 724. Mischkulturen v. Streptokokken u. den Diphteriebacillen 724. Technik d. Nachweises der Choleravibrionen 725. Einfl. d. Weines auf die Entwickelung d. Typhus- u. Cholerabacillen 725. Kulturschale für Anaëroben 725. Chem. Fähigkeiten d. Bakterien 726. Bakteriologische Diagnostik der Cholera 794. Können Cholera, Typhus und Milzbrand durch Bier übertragen werden? 794. Eine aus Rotzkulturen isolierte Substanz 794. Tuberkelbacillen 795. Giftige Eiweifskörper bei Cholera asiatica 795. Verbreitungsfähigkeit d. Leguminosenbakterien im Boden 796. Bakteriologische Wasserunters. 796. Nachw. d. Cholerakeims im Trinkw. 924. Antiseptische Wrkg. d. Ameisens. 924. Cholerabacillen auf frischen Früchten 925. Monilia candida 926. Einw. v. hohen Temperaturen auf Tuberkelbacillen 926. Nachw. von Cholerabakterien im Flufswasser 1074. Bakteriolog. Unters. bei Cholera nostras und asiatica 1075.

VI. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Interferenzerscheinungen bei d. Samen v. Hyoscyamus niger 1076.
Chem. Zus. d. Äpfel u. Birnen 78. Zus. d. Pflanzengewebe 246.
Vork. v. Eiweifs in d. Wandungen d. vegetabilischen Zellen 872.
Chlorophyllauszüge 79. Trichosanthin u. Thallochlor 80.
Löslichkeit des oxalsauren Kalks in der Pflanze 332. Verteilung d. Eisens in d. Gerste 482. Kieselsäure in d. Pflanzen 748.
Bestandteile d. Blüten v. Arnica montana 620. Anforderungen d. Weinstocks an den Boden 797.

Pflanzenphysiologie.

Einige sticksoffhaltige Bestandteile der Keimlinge v. Vicia sativa 797. Einfl. d. elektrischen Stromes auf d. Keimung d. Samen 1020.
Algenvegetation 80. Ernährung grüner Pflanzenzellen mit Formaldehyd 80. Intramolekulare Atmung der Pflanzen 246. Aggregationsvorgänge in Crassulaceenzellen 620. Assimilation u. Sauerstoffausscheidung 620. Assimilation d. Pflanzen im Licht und in d. Dunkelheit 621. 873. Einfl. d. ultra-violetten Strahlen auf d. Bildg. d. Blumen 798. Einfl. d. elektrischen Lichtes auf die Struktur der Kräutergewächse 834. Fixation d. atmosphärischen N durch die Mikroben 1020.
Oxalsäurebildung durch Pilze 80. Abhängigkeit d. Laubblattes v. seiner Assimilationsthätigkeit 81. Nachreife von Weizen 332.
Thätigkeiten d. Wurzelknöllchen d. Leguminosen 621. Dimorphismus d. Wurzelknöllchen d. Erbse 653. 654. Dimorphe Wurzelknöllchen d. Erbse 654.
Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen 332.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Diastatische Wrkg. des Blut- u. Lymphserums 82. Hämatologische Unterss. 82. Das diastatische Ferment d. Lymphe 82. Darst. eines hellfarbigen albumin- und globulinhaltigen Prod. aus Blut 768*.
Leukocyten u. Blutgerinnung 83. Einw. v. Säuren auf Blut 83. Chlorocruorin 247. Neue Albuminoidsubstanz des menschlichen Blutserums 334. Best. des spez. Gew. d. Blutes 334. Blutgerinnung 334. Hämocyanin 334. Bedeutung der Kalksalze für d. Gerinnung des Blutes 335. Respiratorischer Wert d. Hämocyanins 483. Vork. v. tierischem Gummi in normalem Blute 748. Die reduzierenden Substanzen des Blutes 834. Ein Globulin im Blut der Chitonen 835. Absorptionsgesetz d. Kohlenoxydes durch den Organismus 873. Das diastatische Ferment d. Blutes 1021. Gerinnung v. Blut 1022.
Zuckerbildung in der Leber 84. Cholalsäure 247. Miristinsäure in d. Rindergalle 247. 535.
Pentaglykosen im menschlichen Organismus 483. Pentaglykosen im menschlichen Harne 655.
Glykogen 84. Urquellen v. Zucker bei d. Zuckerharnruhr 798. Verbrauch v. Zucker durch die Muskeln 798. Vork. v. Glykogen im Blute 873.
Prodd. der vom lebenden Körper getrennten Gewebe u. Muskeln 85. 247. 484. Pepton u. Albumose 535. Saure Reaktion d. Muskels 835. Aufsuchen d. Peptons in Gewebsfil. 873. Abscheidung von Nucleoalbumin 874.
Turacin 88.
Nachw. v. Fluor in d. Knochen 87.
In welchem Zustande kommt Phosphors. im Harn vor? 88. Vork. v. Pentaglykosen im Harn 483. Vork. von Allantoin im Kaninchenharne bei Lyssa 484. Reduzierende Substanzen im menschlichen Harn 536. Uroërythrin u. Hämatoporphyrin im Harn 748. Hämatoporphyrin im Harn 798.
Cerebrospinalfil. 874. Nervengewebe einiger Invertebraten 1022.
Proteïde der Kuhmilch 89. Konst. der Milch 89. Acidität der Milch 89. Farbe der Milch 1023. Kuhkolostrum 1023. Einfl. d. Fütterung auf d. Beschaffenheit d. Milch 1023.
Pupin 536. Rk. d. Schweifses 799.

Tierphysiologie.

Rückständiges Leben 85.
Ernährung mit Kohlehydraten u. Fleisch 90. Die physiologischen Funktionen der Calcium- u. Magnesiumsalze im Pflanzenorganismus 248. Sparstoffe 1020. Zur Ernährung nötige Eiweifsmenge 1078.

Wrkg. d. Sauerstoffs auf d. Kohlensäureausscheidung in d. Lungen 91. Schwimmblasengase 91. Zusatz zu den Bemerkungen über d. Wrkg. d. Sauerstoffs auf d. Kohlensäureausscheidung in den Lungen 92. Antwort auf die Bemerkungen v. Prof. Zuntz 92. Sauerstoffzehrung in d. Geweben 249. Respiratorischer Gaswechel 249. 536. Abscheidung von O in d. Schwimmblase d. Fische 335. Wrkg. d. Pilocarpins 336. Gröfse d. respiratorischen Gaswechsels unter d. Einfl. d. Nahrungsaufnahme 484. Einfl. d. Atmung auf die Permeabilität der Blutkörperchen 536. Einfl. d. Übung auf d. Gaswechsel 536. Respiration d. Fische 799. Atmung im luftverdünnten Raume 874.

Physiologie d. Blutserums u. d. Blutzellen 92. Verh. d. Zuckers im Blut 336. Bildung v. Zucker im Blut 537. Widerstand d. Hämoglobins beim Fasten 836. Zuckerumsetzung im Blute 1079.

Ausscheidung d. Stickstoffs im Harn 93. 537. Einfl. der Diurese auf d. Rk. des Harns 336. Quantitatives Verh. der Schwefels. und d. Ätherschwefelss. im Harn bei Diarrhöen 485.

Die organischen Oxydationen in den Geweben 94.

Veränderung d. Caseïns durch Pankreasextrakt 95. Caffeïn u. Kaffeedestillat in Beziehung zum Stoffwechsel 95.

Einfl. körperlicher Anstrengung auf die Ausnutzung d. Nahrung 250. Wird rohes Rindfleisch schneller verdaut als gekochtes? 336. Eisenausscheidung durch die Galle 486. Bedeutung d. Asparagins als Nahrungsstoff 537. Einfl. d. Asparagins auf d. Umsatz d. Eiweifses beim Fleischfresser 537. Einfl. niedriger Temperatur auf die Funktionen d. Magens 537. Ablagerung v. Fluorverbb. im Organismus nach Fütterung mit Fluornatrium 537. Vork. v. Ammoniak im Mageninhalt 749. Verh. d. Salzs. zu d. Eiweifskörpern 875. Stärkeverdauung 1025. Alaunhaltiges Backpulver 1026. Verdaulichkeit d. Eiweifsstoffe 1026. Magenverdauung und Mundspeichel 1027.

Oxydationsvorgänge in den Geweben 96. Bildg. v. Milchs. u. Glykose im Organismus 250. Aufnahme d. Eisens in d. Organismus d. Säuglings 486. Eisengehalt d. Leber 487.

Toxikologische und physiologische Experimentalunterss. über Quecksilberchlorid 97. Gallus- und Gerbs. im Organismus 250. Sauerstoffverbb. des Arsens unter d. Einflusse d. Protoplasmas 251. Folgen d. Wasserentziehung 251. Einw. d. Antipyretica auf d. Ausscheidung der Ätherschwefelss. im Harn 336. Wrkg. d. Oxysparteïns auf das Herz 337. Einfluss einiger edlen Metalle auf d. Nierensekretion 337. Wrkg. des Pikrotoxins 337. Verhalten d. Schwefelharnstoffe im tierischen Körper 487. Cantharidin 487. Physiologische Wrkg. d. Spermins 489. 876. Rk. d. Spermins 489. 1027. Nährwirkg. roher und gekochter Milch 490. Das physiologische Verh. des Sulfonals 490. Verh. der Xylole im Organismus 538. Zucker im Organismus 623. Zusammenhang zwischen chem. Konst. u. physiologischer Wirkg. 623. Einfluss d. Carboxylgruppe auf d. toxische Wirkg. aromatischer Substanzen 655. Einfluss einiger Natronsalze auf Sekretion und Alkaliengehalt d. Galle 655. Auftreten acetylierter Verbb. nach Darreichung v. Aldehyden 749. 836.

VII. Medizinische Chemie.

Therapeutische Leistungen der Fette 51. Acidität d. Magensaftes 51. Übertragung v. Immunität durch Milch 52. Wirkg. v. toten Bakterien im lebenden Körper 52. Toxicität d. Harns 52. Antagonismus 251. 253. Gift v. Naja tripudians 255. Experimentelle Erzeugung v. Harnsteinen 255. Wrkg. d. Hydrastinins 365. Phenocollumhydrochloricum 365. Methylviolett bei Diphtherie 365. Die Ernährung d. kranken Menschen mit Albumosepepton 365. Anilinvergiftung 366. Pharmakologische Unterss. über Ketone und Acetoxime 366. Chem. Konst. u. hypnotische Wirkg. 367. Einfl. heifser Bäder auf die Stickstoff- und Harnsäureausscheidung beim Menschen 367. Kohlenoxydvergiftung u. Erstickung 368. Verhalten d. Dünndarmsaftes bei akutem Darmkatarrh 368. Aceton unter physiologischen u. pathologischen Verhältnissen 368. Jodtrichlorid 656. Giftigkeit der Exspirationsluft 656. Pharmakologische Wrkg. d. Phenyldimethylpyrazolsulfos. 657. Wirksame Bestandteile d. Taumellolch 657. Übertragung v. Krankheiten

durch künstl. Butter 658. Pharmakologische Wrkg. 658. Umwandlung d. Eiweifses d. Harns in Peptonen bei der Bright'schen Krankheit 658. Glykosurinsäure im Harn eines Diabetikers 658. Phloridzindiabetes beim Huhn und Kaninchen 659. Wirkg. d. Hydrazine auf Organismen 659. Hühnercholeraepizootie 659 Trional u. Tetronal 660. Unters. d. Fäces 660. Lehre v. der urämischen Intoxikation 661. Heilverss. an Tetanuskranken 661. Blutbefunde bei akuter Phosphorvergiftung 661. Sputumdesinfektion bei Lungentuberkulose 661. Festigung v. Versuchstieren gg. d. Toxine d. Typhusbacillen 662. Tuberkulin-Behandlung tuberkulöser Meerschweinchen 662. Pathogene Wrkg. d. Typhusbacillus auf Tiere 662. Piperazin als Harns. lösendes Mittel 799. Wrkg. d. Fermente auf das Diphtheriegift 800. Alkaptonurie 800. Schwefelwasserstoffvergiftung 800. Bilsenkrautvergiftung u. Atropinvergiftung 800. Ein durch Streptokokken hervorgerufener „choleraverdächtiger" Fall 801. Salzsäuresekretion bei Dyspepsia nervosa 801. Auftreten v. Toxalbuminen beim Menschen 927. Trional als Hypnoticum 927. Umwandlung v. Nährstoffen durch die Diphtheriebacillen 928. Pikrin exantheme 928. Pilzgifte 929. Veränderungen d. Urins bei Cholerakranken 929. Ptomaine im Harn 929. Antitoxische Wrkg. des Blutserums bei Cholera 1080. Beziehungen der Chlorausscheidungen zu Erkrankungen des Magens 1080. Darmfäulnis 1080. Toxalbumine in dem Erbrochenen v. Cholerakranken 1081. Immunität gg. Milzbrand 1081. Übertragung d. Cholera 1081.

VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Wasserfiltration 97. Best. d. Wandfeuchtigkeit 98. 230. Typhusbacillus 98. Selbstreinigung d. Flüsse 98. Luft in Krankenzimmern 99. Einfluſs technisch u. hygienisch wichtiger Gase u Dämpfe auf d. Organismus 99. Schädlichkeit v. Sodastaub u. Ammoniakgas auf d. Vegetation 99. Fortschritte d. Hygiene 230. Tabakrauch 230. Darst. einer schwammig porösen Permanganatmasse 312*. Hautbekleidungstoffe 369. Desinfektionslehre 580. Wrkgn. d. Wasser- u. Halbwassergases 580. Technische od. Grofsdesinfektion 580. Wichtige Eigenschaften unserer Kleidungsstoffe 726. Unterss. über Saprol, ein neues Desinfektionsmittel für Fäkalien 727. Verunreinigung d. Luft in bewohnten Räumen 727. Behandlung v. Schlamm aus Abwässern 766*. Die schädlichen Bestandteile d. Gummisachen 802. Verunreinigung d. Zimmerluft durch salpetrige Säure 802. Desinfektion d. Cholerausleerungen mit Kalkmilch 803. Direkte Oxydation d. organ. Substanz im W. 803. Wassergutachten 876. Schmutzwasserschlamm 982*. Oxydation von Schmutzwässern 982*. Desinfektion d. städtischen Abwässer 1027. Wasserversorgung 1062.

Butteranalysen 101. Eiweifsmilch 101. Zus. kondensierter Milch 101. Mischungsverhältnisse sterilisierter Milch 101. Prof. Stutzer-Bonn und das Denaeyer'sche Fleischpepton 103. Trappistenkäse 103. Englische Käse 103. Zus. d. überreifen Käses 239. Schmutzgehalt d. Würzburger Marktmilch 231. Stutenkäse 369. Seifige Milch 581. Beziehung zwischen spez. Gew., Fett u. festem Nichtfett in d. Milch 582. Aufsteigen d. Rahmes 582. Pasteurisierung v. Milch u. Rahm 582. Milchwirtschaftliche Unterss. 727. Haltbarkeit d. Milch 728. Kaffee-Surrogate 728. Bakteriengehalt d. Milch 803. Milchsterilisation 803. Zus. u. diätetischer Wert d. Schlempenmilch 803. Kaffeesurrogat 804. Anforderungen d. Gesundheitspflegen an d. Beschaffenheit d. Milch 804. Haltbarkeit d. Milch 804. Schafmilch 876. Rk. der Kuhmilch 1024. Ein neuer Bestandteil v. Milch u. Molkereiprodukte 1028. Einwirkung von Formaldehyd auf Nahrungsmittel 1028. Grauwerden von Wurst und Fleisch 1028. Proteïnmehle 1029. Zusammensetzung des Druckhan'schen Milchpulvers 1030. Magermilchbrot 1030. Camembertkäse 1031. Milchproduktion 1082. Milchkonservierung 1083.

Verfälschungen v. Stracchino u. Gorgonzola-Käse 103. Pferdefett u. Haselnufsöl 104. Fälschungen in Deutschland 231. 369. Fälschungen in d. Vereinigten Staaten 232. 370. Fälschungen in Frankreich 232. Fälschungen d. Butter durch Margerine 369. 584. Fälschungen v. Nahrungsmitteln in Amerika 370. Fälschungen in d. Türkei 370. Fälschung d. Santelöls

371. Künstl. Färbung d. Orangen 583. Fälschungen in Holland 583. 805. Wincarnis 583. Bleichpulver für das Brot 584. Erschöpfter Thee 584. Mittel zur Verdoppelung d. Buttermenge 584. Fälschungen in Rufsland 584. Fälschungen in d. Schweiz 728. Fälschungen in Belgien 720. Fälschungen in Deutschland 804. Fälschungen d. Desinfektionsmittel 878.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Darst. v. Salol 104*. Chloroform 116. 117. Oxychinaseptol 117. 118 371. Äther für die Narkose 117. Konst. d. Oxychinaseptols 118. Asche d. Kamala 118. Pharmakologische Unterss. über Ketone 119. Zink- u. Quecksilberseifen 119. Metallisches Blei in d. Weins. 119. Neuer Sterilisierapp. 119. Neues Pepsinpräparat 120. Liquor Aluminii acetici 255. Denaeyer's Pepton 256. Aluminium aceticum solutum 256. Gelatinieren v. Arzneien 256. Konservierung d. Mineralwässer 257. Veränderung d. eisenhaltigen Mineralwässer 263. Darst. v. Banugins. 312*. Geruch- u. geschmacklose Stoffe 312*. Zus. d. Ergotins. 371. Peptonpräparate 372. Mutterkornwrkg. 372. Aluminium im Biere 373. Oleum Hyoscyami concentratum 373. Darst. v. Cantharidin u. Spanischfliegenpflaster 373. Die Namen neuerer Arzneimittel 584. Einw. v. Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd u. Bleioxyd 586. Aufbewahrung eisenhaltiger Mineralwässer 586. Eisenhaltige Medikamente 586. Ferrum reductum 586. Eisenhaltige Wässer 586. Safran u. Safransurrogate 587. Sozal 587. Eucalyptol, Buchenholzkreosot u. äth. Öle 587. Benzoësäuredarst. 587. Losophan 836. Anw. v. Seifenlsg. zur Desinfektion 836. Kaliumdithiocarbonat 836. Strophantussamen 837. Kreosot u. Guajakol 837. Darst. einer konzentrierten, alkoh. Myrrhenharzlösung 854*. Owalaöl 978. Dulcin 1032. Chloroformium medicinale Pictet 1032. Kreolin für inneren Gebrauch 1032. Öl d. Strophanthussamens 1033. Präparate zu Desinfektionszwecken 1033. Gehaltsbezeichnung d. rohen Carbolsäure 1034. Gehalts best. der rohen Carbols. 1034. Beurteilnng v. Kognak 1034. Emulsionen d. schweren Steinkohlenöls 1035. Alumnol 1083.

X. Agrikulturchemie.

Studium d. Landwirtschaft an d. Universität Halle 623. Wesen, Aufgaben u. Hilfsmittel d. Agrikulturchemie 856°. Künstl. Schutzimpfung v. Tieren gg. Cholera asiatica 878. Uneigentliche Gallensteine 879. Alimentäre Glykosurie 879. Giftwrkg. d. Oxals. u. ihrer Salze 879.
Thomasschlacke 120. Superphosphathaltige Düngemittel 120. Reaktionen des $FeSO_4$ 121. Getrocknetes Blut als Düngemittel 121. Löslichkeit d. Phosphors. d. Knochenmehls 589. Ersetzung v. Chilisalpeter durch das Ammoniumsulfat 589. Fixation v. ammoniakalischem N durch Stroh 589. Gründüngung auf Lehmboden 856°. Wrkg. geteilter u. später Chilisalpetergaben zu Winterweizen 856°. Die Düngemittel 879. 1076. Das schwefelsaure Ammoniak als Düngemittel 985.
Drainagewasser 121. Bodenimpfung 122. Bodenunterss. in d. ostfriesischen Marschen 122. Absorption v. Wasserdampf durch den Hochmoorboden 294. Einfl. d. atmosphärischen Niederschläge auf d. Grundwasserstände im Boden 294. Zersetzungsvorgänge im Hochmoorboden 294. Kann der Kalk in seinen Wrkgg. auf Moorböden durch Magnesia ersetzt werden? 295. Entgiftungsvorgänge im Erdboden 625. Bekalkung v. steifen Kleyböden 879. Absorptionsvermögen der Ackererde u. Fixierung d. Ammoniaksalze u. Phosphate durch Humins. 880. Beschaffenheit des Kendlmühlfils 1076. Zurückgehen d. wasserlöslichen, phosphorsauren Kalkes im Boden 1078.
Nährstoffverbrauch u. Stoffbildg. d. Zuckerrübe im zweiten Wachstumsjahre 122.

Mittel gg. die Kartoffelkrankheit 123. Chemisches über d. Wurzelkropf 123. Einfl. d. Bodens auf die Vegetation 124. Bedeutung d. löslichen Form v. Nährstoffen für d. Produktion d. Zuckerrübe 295. Entwicklung d. Weizens 295. Beziehungen d. Fettgehaltes d. Rübensamen zu d. Zuckerhaltigkeit 296. Wrkg. der Dungstoffe auf die Ertragsfähigkeit d. Bodens 296. Analysen v. gesundem u. krankem Zuckerrohr 296. Bau- u. Behandlung d. Tabaks 297. Düngungsverss. mit Paddyreis 590. Anbauverss. mit Runkelrüben 590. Feldversuchswesen in Lothringen 856°. Ausnutzung des Kunstdüngers 856°. Saatfurche 856°. Stickstofffrage 880. Kartoffelverss. 888°. Kartoffelanbauverss. 888°. Saatkartoffeln 888°. Anbauverss. d. deutschen Kartoffelkulturstation 888°. Anbauverss. mit Kartoffelsorten 920°. Kulturverss. mit verschiedenen Rübenvarietäten 920°.

Wertverminderung d. Ölkuchen durch zu starke Erhitzung 298. Verhältnis zwischen d. Gehalt einer Milch an Fibrin u. dem Ausrahmungsgrade ders. 298. Getrocknete Getreideschlempe 298. Fälschung v. Futtermitteln durch Steinnufs 298. Wrkg. d. Baumwollsamenmehles auf die Rahmbildg. d. Milch 590. Sandwicke 625. Fabrikation, Verunreinigungen v. Leinkuchen u. d. Nachw. 881. Leindotterkuchen 881. Fabrikation u. Beschaffenheit der Leinkuchen 881. Grünpreſsfutter 881. Trockne Biertreber 985.

Verdaulichkeit d. Futters 590. Zus. der Butter bei verschiedener Ernährungsweise der Milchkühe 882. Fütterungsvers. mit Sonnenblumenkuchen 883. Fütterungsverss. mit neuen Zuckerarten 884. Fütterungsverss. mit Molken 920°. Fütterungsverss. mit Lämmern 920°. Wrkg. einer Entziehung d. Futtereiweifses auf den Stickstoffumsatz 1084.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Zus. d. wasserhaltigen Mineralien 124. Beurteilung u. Wert v. Mineralanalysen 257. Reaktionen zum Bestimmen d. Mineralien 374. Saure Gesteine 491. Mikrochemische Unters. einiger Minerale 838.

Krystallographie.

Isomorphismus 257. 258. Zwei Theorien der Krystallstruktur 491. Beziehungen zwischen Krystallform u. chem. Zus. 491. Geometrische Krystallographie 1016°. Struktur d. optisch drehenden Krystalle 1016°. Krystallzeichnen 1016°. Zonenkoordinate 1056°. Gleichung d. geraden Linie 1056°. Krystallographische Resultate 1056°. Graphische Krystallberechnung 1088°. Mögliche Ursache d. optischen Anomalien in d. Krystallen 1088°. Gegensatz d. symmetrischen u. harmonischen Beziehungen bei den Krystallen 1088°.

Spezielle Mineralogie.

Verss. an dimorphen Mineralien 124. Masrit 124. Darst. d. Leucits 258. Einw. von trockenem HCl-Gas auf isländischen Spat 258. Krystallsystem d. Apophyllits 259. Heintzit und seine Identität mit Hintzeït u. Kaliborat 259. Metacinnabarit 259. Sigterit u. Albit 261. Aufbau des Periklins 261. Doppelbrechung im konvergenten polarisierten Lichte 298. Heulandit u. Desmingruppe 299. Olivin u. Plagioklasskelette 299. Krystallbau d. pyrogenen Quarze 300. Konst. einiger Glimmer u. Chlorite 375. Zinkitkrystalle von Franklin 375. Künstl. Darst. des Nephelins 375. Pseudobrookit vom Aranyer Berge 375. Eine merkwürdige Eigenschaft des Anorthits 376. Vork. eines Quarzgerölles in d. Kohle im nordöstlichen Ohio 376. Polybasit u. Tennantit 376. Gestreifter Granat v. Buckfield, Oxford Connty, Maine 376. Mineralogisches aus Tarapacá 377. Blende in d. Carbonschichten d. Domaine Kamenskaya 377. Angebliches Vorkommen v. gediegen Zinn 377. Orenburg'sche Topase 377. Die natürlichen Phosphate 377. 491. Mineralfunde von Piona 378. Seltenere Gesteinseinschlüsse in ungarischen Trachyten 378. Schaumkalk bei Jena 378. Leadhillit v. Sardinien 378. Mineralogie Württembergs 378. Vicinalflächen an Adularzwillingen 379. Mineralausbeute d. Ver. Staaten 379. Hauerit 379. Magnesit 491. Tschermak's Theorie d. Chloritgruppe 492. 669. Rotspiefsglanzerz 492. Bildg. v. Glaubersalz in

d. Kalibergwerken v. Kalusz 492. Galenit 493. Tesseralkies 493. Neues Silbererz 493. Steinsalz von Deésakna 493. Goldlager vom Pine Hill 493. Ptilolith 494. Herderit 495. Leucitnephelingruppe 591. Pinit v. Breage 592. Danalith v. Redruth 592. 988. Mineralien von d. Apatitgängen zu Noerestad 592. Manganitkrystalle von Harzgerode 593. Mineralien von Terreon 593. Aragonit v. Shetland 593. Auripigment 593. Mineralchemische Studien 594. 884. Mineralogische Mitteilungen 662. Künstl. Korrosionsfiguren am Diamanten 662. Symmetrie d. Krystalle 663. Bournonit 663. Krystallformen des Kalkspates 663. Mineralien aus Michigan 663. Mitteilungen aus d. mineralogischen Museum der Universität Bonn 664. Pseudobrookit, Hämatit u. Anhydrit 666. Mineralogische Beiträge 667. 986. Bernstein vom Cedar Lake 667. Schwerspat 667. Eisenerz von Clinton 669. Goldniederschläge in pilzähnlichen Fäden 669. Josephinit 669. Vork. v. Platin in Nordcarolina 670. Basilith u. Sjögruvfit 670. Penfieldit 670. Verwachsung v. Pyroxen und Feldspat 670. Vork. von Schwefel, Auripigment u. Realgar im Yellowstone National Park 750. Ausströmungen natürlicher Kohlens. in Südpersien 750. Mineralogische Notizen 751. Neue Analysen d. Uranpecherz 751. Ilvait 752. Ein neues Yttriumsilikat 752. Anatas aus d. Schieferbrüchen von Buckingham County 752. Ein Fulgurit v. Waterville 753. Ein Melilithführendes Gestein von Ste Anne de Bellevue bei Montreal 753. Mineralogische Notizen 753. Neue Nickelmineralien 754. Mineralien d. bayrischen Waldes 840. Idrianer Mineralien und Gesteine 840. Neues Uranpecherzvorkommen im Pfibramer Bergbaue 842. Glimmerperidotit v. Kentucky 842. Percylit 843. Mineralogie Böhmens 843. Predazzit u. Pencatit 843. 931. Hauyn in d Bimssteinsanden d. Umgegend von Marburg 844. Melilith 844. Hydrocalcit von Wolmsdorf 844. Die neuen Phosphoritlagerstätten von Florida 930. Ein neues Mineral 930. Mineralien d. Gneifs v. Borgone 930. Mineralogische Notizen aus Brasilien 931. Epidot des Val d'Ala 931. Mineralien Santorins 931. Pseudomorphose v. Thenardit nach Glaubersalz 932. Tetrakishexaëder (102) am Steinsalz von Starunia 933. Mineralogische Beobachtungen 933. Entstehung von Melilith beim Brennen v. Portlandcement 1036. Anthracite v. Skela 1036. Sodalith-Pyroxen-Sanidinit v. St. Elma 1036. Krystalle v. Kupferglanz 1036. Mineralogische Mitteilungen aus Siebenbürgen 1036. Rumphit 1037. Hyalophan 1037. Dioptas vom französischen Congo 1037.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Insel älteren Gebirges bei Tetschen 124. Erzlagerstätte d. Schneebergs bei Mayrn 126. Granatgranulit in Tirol 128. Ganggestein aus d. Habachthal 128. Basalt vom Stempel 261. 302. Paläozoisches Leucitgestein 263. Geologie v. Unteritalien 301. 302. Ophit als Umwandlungsprodukt von Grammatit 302. Petographische und geologische Verhältnisse d. zentralen Teiles der Tokaj-Eperieser Gebirgskette 379. Rhyolithe 380. Geologie v. Cannada 380. Mount Wills-Zinndistrikt 381. Plutonische und metamorphe Gesteine bei Omeo 381. Feldspatfreie Intrusivgesteine von Maryland 381. Geognostische Beschreibung d. Insel Südgeorgien 382. Hessische Basalte 382. Neues Kalisalzlager in Schwarzburg-Sondershausen 594. Kilauea 671. Entstehung d. Eisenerze 671. Drittes Vork. v. Olivinfels in New-York 754. Olivinfelsgang in d. Sandsteinen v. Ithaca 754. Mikroskopische Unters. d. Infusorienerden v. d. nordamerikan. Küste d. stillen Oceans 754. Ein azurblaues pyroxenisches Gestein vom Flusse Gila 755. Ottrelith führendes metamorphisches Konglomerat 845. Färbende Substanz in d. schwarzen Kalken der Pyrenäen 845. Wetzsteine v. Arkansas 845. Struktur u. Klassifikation d. Eruptivgesteine 845. Geologischer Aufbau d. böhmischen Mittelgebirges 846. Beobachtungen aus d. Gebieten d. Cima d'Asta u. d. Alte Adamello 846. Granitstock des Elsässer Belchen 847. Fränkische Keuperformation 848. Hydrographische Verhältnisse d. bayrischen Waldes 849. Gesteine d. venetianischen Gebietes 933. Kontaktmetamorphose bei New-Galloway 934. Gesteine Liguriens 934. Quarzporphyre vom Mte. Mesma 934. Propylite d. westlichen schottischen Inseln 934. Das Gestein der 1891 bei Pantellaria entstandenem Vulkaninsel 935. Subaërische Verwitterung 935. Pilot Knob 935. Strahlsteinschiefer in d. Gneisformation d. Eulengebirges 935. Kohlenlager im Donezkibassin 936. Briefe aus Egypten 988. Ostalpine Gesteine 1038. Granit d. unteren Valsesia 1038. Trachytgebiet von Roccastrada 1038.

Anthracide.

Erdwachs 129. Erdölss. 303. Kaukasisches Erdöl 383. Pyridinartige Basen im Erdöl

495. Entstehung d. Erdöls 595. Vork. v. Braunkohle in Kroatien 755. Vanadinhaltiger Lignit 937.
Das Erdöl v. Peru 129. Fossile Knochen 495. Fossiles Holz 850.

Wässer.

Vesbium 130. Mineralw. vom Monte di Malo 130. Veränderungen der eisenhaltigen Wässer 383. Aluminiumhaltige Mineralwässer 496. Eisenw. von Roufaque 595. Kaiser Friedrich-Quelle in Offenbach 595. Kärntner Römerquelle 850. Tiefseeablagerungen 886. Sauerquellen des Kurhauses St. Moritz 1039.

Meteorite.

Ein Meteoreisen v. Central-Pennsylvanien 264. Zwei Meteoreisen 264. Meteorit v. Kenton County 496. Meteoreisen v. Tonganoxie 755. Neues Meteoreisen u. Auffindung v. Diamanten in demselben 756. Meteorstein v. Indarh 887. Meteorit vom Mount Joy 989. Meteorit v. Turgaisk 1040. Meteoreisenstudien 1040.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Anwendung des Asbests zur Filtration 179. Anwendung d. elektrischen Lichtbogens zur quantitativen Analyse 179. Apparat zum Mischen und Verteilen der Proben 264. Tabelle zur Berechnung d. Phosphors. bei Anwendung von 0,5 g Substanz 538.

Reagenzien und Apparate.

Freie Säure in sauer reagierenden Metallverbb. 53. Pulvernitrometer 265. Haltbarkeit titrierter Lsgg. des Kaliumpermanganats 538. Neutralität 989.
Maschine zum Probenehmen v. Erzen 264.

Apparate.

Reagensrohr zur Hervorrufung v. Zonenreaktionen 53. Kohlensäurebestimmungsapparat mit automatischem Säurezufluſs 131. Anw. d. Refraktometers 420. Bleigehalt d. Glaswolle 420. Veränderungen am Marsh'schen Apparate 420. Verwendung d. Zentrifuge bei analytischen und mikroskopischen Arbeiten 539. Prüfung v. Büretten 539. Filtriermethode 541. Oleorefraktometer 671. Aräo-Saccharometer 756. Pipette und Bürette für industrielle Maſsbest. 991.

Wasseranalyse.

Bakteriologische Wasserunters. 54. 304. Chem. quantitativer Nachw. der organ. Substanzen im Trinkw. 130. Extraktion der in W. gelösten Gase 422. Wasseranalyse 540. 626. Neues Farbenmaſs für natürl. Wässer. 541. Härtebest. d. Trinkwassers 626.

Elektrolyse.

Elektrolyse von Metallformiaten 54. Elektrolytische Best. der Metalle 54. Die zweckmäſsigsten Elektrizitätsquellen zur Elektrolyse 540. Elektrolytische Trennung von Metallen 671.

Maſsanalyse.

Gewichtsanalytische Titerstellung d. Normalss. 54. Saures weinsaures Kalium als Ausgangspunkt für die Acidimetrie u. Alkalimetrie 131. Analytische Trennungsmethoden mit Ferro- und Ferricyankalium 179. 805. Ausgedehnte Verwendung der arsenigen Säure in der Maſsanalyse 627. Jodometrie 756. Kupfersulfat als Urmaſs für Normallsgg. 850. Kaliumtetroxalat als Urmaſs für Acidimetrie und Alkalimetrie 851. Methoden zur Darst. v. Normalsäure u. Alkalilsgg. 937. Volhard'sche Rhodantitriermethode 991.

Mikroskopische Analyse.

Mikroskopischer Nachweis d. Kohle 305. Objektträger u. Deckgläschen 422. Niederschlag-Sammler 543. Zus. des für chem. Geräte geeigneten Glases 627.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Nachw. d. häufiger vorkommenden Säuren 422.
Maſsanalytische Best. d. löslichen Sulfide 55. Best. v. Schwefel im Stahl u. Eisen 131. Best. des S im Harn nach Pearson 181. Volumetrische Best. der an Alka-

lien gebundenen Schwefels. 181. Maßanalytische Best. der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen 265. Best. des S in Schlacken 265. Absorptionsapparat zur Best. des Schwefels im Eisen 423. Best. des S im Eisen und Stahl 423. Schwefelbest. in Kohlen u. organ. Körpern 543. Best. des Schwefels nach Eschka 543. Best. des Schwefels in Pyrytabbränden 544. Best. des S nach verschiedenen Methoden 544. Schwefelbest. 545. Best. des S nach Wiborgh 547. Gewichtsanalyse der Schwefelsäure 628. Einfl. des S d. Steinkohlengases auf die Best. des S 757. Maßanalytische Best. d. Sulfate im Trinkw. 938.

Probe auf freie Salzsäure 55. Best. des Chlors im Wein 56. Best. der Alkalinität der Hypochloride 182. Best. der HCl im Mageninhalt 182. Nachw. von Cl 423. Quantitative Trennung u. Best. von Chlor, Brom und Jod 545. Titriermethode für Chloride im Harn 757. Methodik d. quantitativen Salzsäurebest. im Mageninhalt 806.

Fluorgehalt d. Knochen und Zähne 1045.

Entsilberung d. Bleischlacken 628

Stickstoffbest. in Nitrocellulose 55. Best. des N u. d. Eiweißkörper in Milch und Milchprodd. 56. Best. des N 56. 131. Best. des N in organ. Körpern 182. 547. Best. d. N im Steinkohlengas 184. Best. des N 184. Best. des Stickstoffes in organ. Substanzen 266. Analyse d. Explosivnitroverbb. 547. Stickstoffbest. nach Kjehldahl 628. Bestimmungsmethode d. Stickstoffes nach E. Boyer 671. Stickstoffbest. in Nitraten 672. Best. d. Harnstickstoffes 757. Darst. v. Stickoxydul 766*. Gunning-Kjeldahl-Methode 991. Stickstoffbest. 993. Stickstoffbest. nach Kjeldahl 1045.

Kolorimetrische Best. d. Salpetersäure im Trinkw. 56. Reaktion zur Best. v. Nitrit 184. Eudiometrische Best. der Salpeters. 424. Jodometrische Best. d. Nitrate 548. Analyse d. Chilisalpeters 628.

Genaue Phosphorbest. im Stahl in zwei Stunden 56. Maßanalytische Best. von Calciumphosphat 57. Einw. von Ammoniakcitrat auf Aluminiumphosphat 57. Best. des Phosphors in Stahl und Roheisen 131. Rasche Best. des P in Eisen, Stahl u. Erzen 185. Phosphorbest. durch Neutralisierung des „Gelben Niederschlages“ 267. Best. d. Phosphors 424. Nachw. des Phosphors 548. Fällung d. Phosphate u. Arsenate durch molybdänsaures NH_3 549. Phosphorsäurebest. 629. 630. 993. Ammoniummagnesiumurat 629. Best. v. einfach-saurem Phosphate neben zweifach-saurem Phosphate im Harn 807. Wertbest. der Thomasschlacken 938. Phosphorsäurebest. nach Spica 938. Fällung v. Ammoniumphosphormolybdat in Ggw. v. As 939. Trennung u. Best. der Pyro- und Metaphosphors. 1046.

Läßt sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen? 306. Maßanalytische Best. der Arsens. 549. Methode, die Sulfarsensäure von der Sulfoxyarsensäure zu trennen 672. Nachweis vom As 758.

Best. des Antimons 1047.

Abfiltrierung d. Kohlenschwammes 58. Abgeänderte Form d. Wiborgh'schen Kohlenstoffbestimmungsapparates 185. Best. d. Kohlens. in d. gewöhnl. süßen Gewässern 185. — Best. d. Kohlenstoffgehaltes der organ. Substanzen 306. Best. des Gesamtkohlenstoffes im Eisen 549. Best. d. Blausäure im Kirschlorbeerw. 630. Best. v. Kohlenstoff im Stahl 766*. Best. der CO_2 in d. Luft 939.

Wasserbest. in Rohzuckern 631. Aschenbest. in Rohzuckern 631.

Metalle.

Alkalische Dicarbonate 993.

Best. des Natrons in Seifen 851.

Methode, Thallium durch Titration zu bestimmen 994.

Maßanalytische Best. d. alkalischen Erden u. einiger schweren Metalle 58.

Kalkbest. in Thomasphosphaten 939.

Best. von Ba in Ggw. von Ca u. Mg 186.

Nachw. von Sr in Ggw. v. Ca 424. Trennung u. Nachw. von Strontium u. Calcium 552.

Best. von Kalk und Magnesia 425. Trennung des $MgCl_2$ v. NaCl u. KCl 553.

Best. des Aluminiums in Stahl etc. 132. Fällung d. Thonerde bei Ggw. v. Lithiumsalzen 994. Best. v. Thon u. Sand im Boden 1047. Best. d. Al im Stahl, Gußeisen u. Ferroaluminium 1047.

Best. v. Thonerdephosphat 758.

Best. der Schlacke im Schmiedeeisen 268. 553. Analyse von Chromeisenstein 307. Best. d. Cr im Ferrochrom u. Stahl 425. Best. d. Chromsäure in den Chromaten 807.

Eisengehalt d. Glycerins 186. Best. kleiner Mengen Eisen nach Hamburger 426. Analyse von Chromstahl 553. Trennung des Eisens von anderen Elementen 554. Best. v. Nickel in Nickelstahl 554. Best. d. Eisen- u. Aluminiumoxyds in d. Mineralphosphaten 673. Chem. Unters. des Stahls 759. Verunreinigung v. Zink 940.

Best. des Mn im Spiegeleisen und Ferromangan 632. Best. v. Mangan im Eisen 940.

Maßanalytische Best. des Co 852.

Nachw. von Ni u. Co 186. Nachw. v. Ni

neben Co 426. Trennung des Nickels, bezw. Kobalts v. Kupfer 768*.
Best. kleiner Mengen Au und Ag 426. Scheidung v. Au, Ag u. Pt 759.
Trennung v. Arsen, Antimon u. Zinn 132. Prüfung von Zinnerzen 632. Unters. v. Zinn 852.
Mafsanalytische Best. d. Goldes 58.
Elektrolytische Trennung des Pd und Pt v. Ir 1049.
Mafsanalytische Best. des Hg 557.
Nachw. kleiner Mengen Blei in Ggw. von Cu u. Fe 556. Best. d. Bleies 673.
Nachw. des Quecksilbers im Organismus 941.
Best. v. Cu u. Ni in Erzen u. Hochofenprodd. 186. Elektrolytische Kupferbestimmung 186.
Neue Bestimmungsmethode d. Vanadins. 59.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Veraschung v. Zuckerfabrikaten nach d. Verfahren v. Alberti u. Hempel 59.

Reagenzien.

Salicylschwefelsäure, ein Reagens auf Eiweifs 187. Chromsäure als Reagens auf Eiweifs u. Gallenfarbstoff im Harn 557. Aufbewahrung der m-Phenylendiaminlsgg. 557.

Reaktionen gewisser Stoffe.

Farbenreaktionen d. Furfurols u. Veratrinreaktion 132. Reaktion d. Aldehyde u. Ketone mit arom. Nitroverbb. 60. Eine Reaktion auf Antipyrin 60. Verwendbarkeit einiger neuerer Eiweifsreaktionen 942. Farbenreaktionen aromatischer Trioxyverbb. 1049.

Prüfung auf Reinheit.

Gerbsaures Chinin 557. Prüfung d. Dextrins 941.

Nachweis bestimmter Substanzen.

Nachw. v. Atropin 60. Aldehyde im Äthylalkohol 60. Reaktion für Kunstbutter 188. Nachw. v. gelbem Farbstoff in Nahrungsmitteln 427. Nachw. v. Zucker im Harn 427. Best. v. Zucker im Harn 557. Nachw. kleiner Mengen v. Gallenfarbstoff im Blute 557. Nachw. d. Saponinsubstanzen im Pflanzenkörper 633. Erkennung d. Sesamöls 673. 808. Lanolin 947. Nachw. v. Harzölen im Terpentinöl 1051.

Quantitative Bestimmungen.

Best. d. Harns. 61. Best. d. Tannins 61. Kondensierte Milch 62. Milchunters. 62. Mageninhaltsunters. 62. Verhältnis d. W. in d. Butter 133. Butter 133. Best. d. Fettes in d Milch 133. Versuchspflanzen v. d. Rieselfeldern Berlins 134. Kasche Best. d. Peptone im Harn 134. Best. der unverseifbaren Substanz in Fetten 134. Best. v. Rohrzucker, Dextrose und Lävulose in Gemengen 135. Titrierung d. Milchzuckers nach Fehling-Soxhlet 135. Nachw. höherer Alkohole im Branntwein 132. Verhältnis d. Rahmgehaltes zum Butterfettgehalt d. Milch 187. Unters. v. Milchprodd 188. Kolorimetrische Best. d. Blutfarbstoffgehaltes im Blut 188. Best. d. Alkaloïde nach Lloyd 188. Margarine 189. Hübl'sche Jodadditionsmethode 190. 811. Glycerinbest. in vergohrenen Getränken 190. Best. d. Harns. im Harn 269. Mafsanalytische Best. d. Harns. im Harn 270. Annähernde Best. d. Harnstoffs im Harn 270. Exstraktbest. in Verschnittweinen 271. Gerichtlich-chem. Weinanalyse 271. Durchflufsröhre für ununterbrochene Polarisation 272. Best. d. Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet 272. Zuckerbest. mittels α-Naphtol 272. Milchuntersuchungsmethoden 273. Prüfung von Schweinefett 274. Milchprüfung 274. Best. d. Glycerins 307. Unters. v. Wein u. Kognak 308. Apfels. im Wein 308. Best. d. Invertzuckers mittels des Soldaini'schen Reagens 309. Best. d. Indigotins im Indigo d. Handels 309. Best. v. Saccharose, Dextrose u. Lävulose in Gemischen 309. Bestimmungsmethoden d. Extraktgehaltes im Malze 310. Analyse d. Honigs 428. Glycerinbest. im süfsen Weine 428. Laktokritverfahren 429. Fettbest in Milch u. Milchprodd. 429. Butterfälschung 430. Fettbest. in Milch 430. Entfernung v. Cu aus zuckerhaltigen Lsgg. 558. Best. d. Stärke etc. 558. Trennung v. Salicyls. u. Benzoës. 558. Nachw. v. Weizenmehl im Roggenmehl 559. Abscheidung d. Eiweifskörper d. Milch 559. Best. unverseifbarer Kohlenwasserstoffverbb. in fetten Ölen, Schmalz u. Wachs 560. Extraktbest. in Verschnittweinen 560. Nikotinbest. in Tabakslaugen 560. Best. v. Glycerin im Weine 634. Best. d. flüchtigen Fettss. d. Butterfettes 635. Leffmann u. Beam's Methode d. Fettbest. in d. Milch 635. Analyse des Kopalharzes 636. Die Hübl'sche Jodadditionsmethode 636. Best. d. Peptons 637. Best. d. anorgan. Bestandteile in Rohzuckerprodd. 637. Emetinbest. 638. Best. d. Alkaloïdgehaltes in narkotischen Ex-

trakten 638. Milchsäurebest. 639. Best. d. Stärkemehles in d. Kartoffeln 639. Best. d. freien Weins. 674. Destillation d. Butters. 674. Pennetier's Verfahren zur Unters. d. Butter auf Margarine 675. Best. d. Acetons im Harn 675. Saccharimetrischer Koeffizient d. Glykose 759. Best d. Fettgehaltes d. Milch 760. Milchfettbest. 760. Nachw. fremder Fette in d. Butter 761. Best. d. Weinsteins in Süfsweinen 761. Milchsäurebest. 808. Best. d. Oleïns. 808. Nachw. v. Traubenzucker im Blut 809. Mafsanalytische Best. d. Phenole im Harn 809. Harnstoffbestimmungsmethode von K. A. H. Mörner u. J. Sjöqvist 809. Best. d. vergärbaren Substanz in Bierwürzen 811. Nachw. d. Kohlehydrate im Harn 852. Die Konstante bei Clerget's Inversionsprozefs 851. Best. d. Grubengase 942. Unters. d. Butter 942. Best. v. Pentosanen u. Pentosen 942. Best. d. Säuren in Bier, Würzen, Malz u. dergl. 943. Gehaltsbest d. rohen Karbols. 943. Konservierung v. Milchproben 944. Milchunters. in d. Käserei 944. Nachw. von denaturiertem Alkohol im Campherspiritus 944. Analyse v. Dampfschmalz 945. Best. v. Chinin in Chinarinden 946. Milchwertmesser 994. Analyse v. Gemengen v. NH_3 u. Methylaminen 994. Handelspeptone 995. Invertzuckerbest. mittels Fehling'scher Lsg. 997. Wert d. Hämatoporphyrinspektrums für d. forensischen Blutnachweis 998. Analyse d. Schweineschmalzes 1050. Best. d. Zuckers nach Fehling 1051.

Technische Analyse.

Nachw. des Pferdefleisches in Nahrungsmitteln 63. Technische Analyse von Gambier 63. Nachw. der Harzleimung im Papier 275. Fälschungen v. Erdnufskuchen u. Erdnufsmehlen 811. Fettbest. im Brot 636. Analyse v. Dampfcylinderabsätzen 639. Unterscheidung v. Weizen- u. Roggenmehl 640. Unters. v. Desinfektionsmitteln aus Steinkohlenteer 640. Prüfung sog. „hochtestiger" Leuchtöle 640. Erkennung v. denaturiertem Sprit im Wein 675. Ermittlung d. löslichen Bestandteile d. Kakaos 676. Wertbest. v. Kautschukwaren 762. Papierprüfung 947. Best des W. u. freien Fettes in Seife 949. Analyse künstl. Farbstoffe 949. Analyse d. Seifen 949. Nachw. v. Kolophonium im Dammarharz 949. Wert u. Theïngehalt d. Thees 812. Unters. v. Kautschukwaren 999.

XIII. Technische Chemie.

Apparate.

Die Kalkseife u. d. Explosionen d. Dampfkessel 596. Reinigung v. Dampfkesselspeisew. 677.

Bergbau.

Verhütung v. Kohlenstaubexplosionen 136.

Metalloide.

Fabrikation v. O 136.
Komprimierte Gase 137. Gewinnung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft 768*. Fabrikation von Sauerstoff 983*. Gewinnung v. Sauerstoff aus Luft 1015*.
Konzentration v. Schwefels. in Glasretorten 596. Konzentration d. Schwefels. 984*. Einw. von Schwefels. u. Salpeters. auf verschiedene Bleisorten 1051.
Darst. v. Chlor 278*. Rolle d. Chlorcalciums bei d. Waldon'schen Braunstein-Regenerierung 1001.
Konzentration v. Salpeters. 343*.
Analyse einer Schlacke von metallischem Aussehen 232. Verarbeitung eisenreicher Phosphate 232. Phosphorfabrikation in Deutschland 275. Darst. gewisser Phosphorverbb. 480*.
Antimonglanz 137.
Darst. v. Kohlens. 983*. Wiedergewinnung v. Kohlens. aus Kalk 983*. Fabrikation v. Cyaniden 983*. Prüfung des Jodes auf Cyan 1003. Jodcyan und unterschwefligsaures Natron 1003. Best. d. Cyans im Jod 1004. Darst. v. Cyankalien, bezw. Erdalkalien 1015.

Alkalien, Glas, Salze etc.

Erzeugung von Milchglas 144*. Zus. des für chem. Geräte geeigneten Glases 596. Einfl. d. Ammoniumsulfates auf d. Glas 598. Glasfabrikation 686*. Naphtalin u. Benzol im Leuchtgas 1004.
Darst. v. schwer schmelzbaren Materialien 278*.
Darst. v. Kalium- u. Natriumhydroxyd u. -carbonat 854*.
Darst. v. Alkali 278*.

Behandlung v. Sodarückständen 278*.
Darst. v. Alkalialuminat 343*.
Darst. v. Bariumhyperoxyd 1015*.
Darst. v. Aluminiumchlorid 854*.

Metallurgie.

Anw. d. gerösteten Pyrits zur Darst. d. Eisensalze 337.
Darst. v. Bleiweifs 436*. 766*. 1016*. Fabrikation von Bleiweifs 686*.
Hochofenschlacken 137. Trennung des Schwefels von Roheisen durch Alkalien 598. Si im Giefsereiroheisen 816*.
Darst. v. Stahl direkt aus dem vom Hochofen kommenden Roheisen 598.
Der saure Bessemerprozefs 137.
Verh. d. Aluminiums gg. Bier 233. Fortschritte in d. Aluminiumindustrie 276. Angreifbarkeit d. Aluminiums durch chem. Agenzen 276. Magnesium und seine hauptsächlichste Verwendung 598. Feldflaschen u. Kochgeschirre aus Aluminium 599. Verwendbarkeit des Aluminiums zur Darst. v. Efs-, Trink- und Kochgeschirren 599. Darst. von Aluminium durch Elektrolyse 855*. Das englische Antimonschmelzverfahren 984*.
Behandlung gemischter zinkhaltiger Erze 436*. Behandlung von Abfalllaugen aus metallurgischen Prozessen 686*.
Extraktion v. Zinn 431*.
Bleiverarbeitung in d. Bessemerbirne 984*.
Fällung, bezw. Cementation v. Kupfer 343*.
Extraktion von Kupfer aus Erzen 278*.
Silberreiches Blei 138. Verbesserungen in d. Extraktion v. edlen Metallen aus Erzen 686*. Gewinnung v. Gold, Silber u. Kupfer 687*.
Apparate zum Auslaugen von Erzen für d Abscheidung v. Gold u. Silber 431*. Reagenzien für Goldextraktion 431*.
Darst. von Aluminium-Titan-Legierungen 343*. Neue oder verbesserte Metalllegierungen 686*. Metalllegierungen 687*. Darst. v. Nickellegierungen 687*. Darst. Ferrobronze 983*.
Darst. v. Legierungen zum Anstrich auf Eisen, Stahl oder anderen Materialien 983*.
ersilberung d. Aluminiums 1005.
Vetallbeizen 1005.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Fabrikation v. Portlandcement 338.
Härtung und Konservierung d. Bausteine 1006.

Zuckerfabrikation.

Einfl. d. Salze auf d. Krystallisation des Zuckers 339. Gewinnung von Ammoniak aus Saftdämpfen 600. Löslichkeit d. Zuckers 600. 814. Melassebildende Bestandteile bei d. Rohrzuckerfabrikation 763. Chem. Wirksamkeit d. Braunbeck'schen Eiweifsfänger 764. Strontianrückstände d. Melasseentzuckerungen 812. Raffinose 813. Kohlehydratfermente 814. Zuckerverluste beim Verdampfen u. Verkochen 1008.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Ungarische Maisgattungen 234. Beitrag zur Destillation 339. Zus. der Trinkbranntweine 601. Anw. v. Fluoriden in d. Branntweinbrennerei 764.

Wein.

Weinstatistik für Deutschland 139. Weinhefe 141. Reine Weinhefe u. die Veredlung d. Weine 234. Gewinnung konzentrierter Moste aus gefrorenen Trauben 602. Italienische Weine 603. Zollbehandlung der Verschnittweine 603. Algierwein 604. Harz- u. Wachsgehalt d. Traubenbeeren von amerikanischen Reben 604. Weinanalyse 1009. Weinhefe 1052.

Bier.

Karamelisierung durchfeuchteten Malzes 142. Erzeugung hochprozentiger Essigs. 144. Hopfen 235. Vergärung v. Maltosen und Maltodextrinen 236. Best. d. Farbentiefe d. Bieres u. v. Malzauszügen 236. Einfl. d. Hopfenharze auf die Biergärung 236. Temperaturen u. Wassergehalte d. Malzes beim Trocken- und Darrprozesse 237. Ein alkaloïdartiger Körper im Bier 238. Beschaffenheit d. Bieres 339. Verwilderung d. Hefe 341. Einw. d. Konzentration d. Alkohols auf Extraktion v. Hopfen 605. Pasteurisieren v. Bier 605. Fortschritte auf d. Gebiete d. Tabakchemie 606. Technologie d. Holzessigs 678. Krankheiten im Biere 678. Obergärung und Reinzucht 764. Bierextrakt 764. Zus. d. Würzeextraktes 815. Verlauf d. Maischprozesses 1011.

Andere.

Essigfabrikation 341.

Färberei.

Beizmittel.

Türkischrotöl 341.

Bleichen.

Bleichen v. Faserstoffen unter Anw. von Benzin bei d. Laugenbehandlung 191*. App. zur Vermehrung d. Bleichkraft v. Chlor 431*. Mittel um Tanninlegierungen vor Gärung oder Verwandlung in Galluss. zu schützen 767.

Färben.

Färben v. seidenen Geweben od. Garnen 983*. Färben u. Bedrucken v. Textilfasern 1016.

Teerfarbstoffe.

Fabrikmäfsig dargestellte Farbstoffe 142. Fortschritte in d. Industrie d. Farbstoffe im Jahre 1891 142. Darst. v. Farbstoffen aus d. Indigoreihe 144*. 920*. Darst. d. Leukobasen d. Triphenylmethans 191*. Darst. gemischter Azofarbstoffe aus Thioxylidinsulfos. 191*. Darst. v. $\beta_1\beta_4$-Naphtalindisulfos. 191*. Darst. beizenziehender Disazofarbstoffe aus Diamidosulfobenzyd und ätherifizierten Oxyderivv. desselben 191*. Darst. v. Trisazofarbstoffen 192*. 279*. Darst. roter, basischer Farbstoffe d. Rhodaminreihe aus Phtals. u. alkylierten m-Phenylendiaminen 192*. Darst. v. direkt färbenden gemischten Disazofarbstoffen aus Benzidin u. seinen Homologen mit Dioxynaphtalinmonosulfons. S. 192*. Darst. v. stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Alizarinreihe 192*. Darst. echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei 240*. 279*. 280*. Darst. von Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus d. Diamidonaphtalin-β-disulfos. 279*. Darst. sekundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-p-oxybenzoës. 279*. Darst. v. Farbstoffen aus d. Nitrosomonobenzylanilinsulfos. 280*. Darst. v. Anilidoisonaphtylrosindulin und einer Sulfos. desselben 280*. Darst. v. Azofarbstoffen aus Diazodinitrodiphenylamin u. seinen Analogen 280*. Darst. eines Farbstoffes aus Alizarinbordeaux 343*. Darst. von stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Alizarinreihe 343*. Darst. v. Farbstoffen aus d. Analogen d. Alizarinbordeaux 344*. Darst. v. Farbstoffen aus Alizarinbordeaux und seinen Analogen 344*. Darst. v. Alizarincyanin 344*. Darst. v. Sulfoss. roter basischer Naphtalinfarbstoffe 344*. 383*. Darst. v. Diphenylamin, o- u. p-Amidodiphenyl 383*. Darst. eines blauen Farbstoffs aus Sumachtannin 383*. Darst. blauer basischer Farbstoffe 384*. Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen 384*. Darst. neuer roter basischer Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe 384*. Darst. v. Azoaminen durch Reduktion v. Azofarbstoffen, welche v. Nitraminen abstammen 384*. Darst. einer Sulfos. v. α-Naphtol u. Farbstoffen daraus 431*. Darst. roter, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus einer Amidonaphtoldisulfos. 432*. Darst. v. Alizarinblau u. Methylalizarinblau 432*. Darst. v. Oxydationsprodd. d. Alizarins u. seiner Analogen, sowie v. Schwefelsäureäthern ders. 432*. Darst. v. blauvioletten Farbstoffen d. Rosanilinreihe 432*. Darst. der $\alpha_1\beta_2\beta_4$-Naphtylamindisulfos. 432*. Darst. v. neuen Basen u. Azofarbstoffen daraus 687*. Darst. eines gemischten Disazofarbstoffes 688*. Darst. v. Salicylsäureacetylamidophenylester 855*. Darst. blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer sekundärer Disazofarbstoffe 855*. Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidosulfobenzoës. 855*. Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Almidocenzoës. 855*. Darst. neuer Zwischenprodd. der Indulinschmelze 856*. Darst. eines blauen direkt färbenden Disazofarbstoffs aus Tetrazoditolyl u. Dioxynaphtalinmonosulfos. 856*. Darst. eines violettschwarzen Farbstoffs aus Amido-α-naphtolmonosulfos. durch Oxydation 887*. Darst. grüner basischer Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe 887*. Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidoaniss. 887*. Darst. v. Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethan 888*. Darst. eines braunroten Beizenfarbstoffes 888*. Darst. eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffs mittels Benzoyl-1,8-oxynaphtylaminsulfos. 888*. Darst. von m-Amidobenzaldehyd im wss., saurer Lsg. 919*. Darst. von künstl. Indigokarmin 919*. Darst. v. Anilidoisonaphtylrosindulin 919*. Überführung tetraalkylierter Rhodamine in gelbstichigere minder alkylierter Farbstoffe 920*. Darst. v. Azofarbstoffen durch Kombination v. 1 Äquivalent Diamido-α-naphtalindisulfos. mit 1 od. 2 Äquivalenten p-Nitrodiazobenzol 951*. Darst. v. Wolle und Seide grau- bis schwarzfärbenden Azofarbstoffen 951*. Fabrikation von Farbstoffen 983*. Anilinschwarz 984*. Überführung d. Disazofarbstoffe aus Azoxyanilin in Trisazofarbstoffe 1016*. Darst. eines blauen direktfärbenden Disazofarbstoffes aus Dianisidin u. Dioxynaphtalinmonosulfos. 1016*. Darst. von Oxydationsprodd. d Alizarins 1056*. Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen 1056*. Darst. v. Piperazin 1056*. Darst. von Sulfos. des Alizarinbordeaux u. seiner Analogen 1056*. Darst. v. Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid 1085*. Darst. direkt färbender gemischter Disazofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern 1086*. Darst. fuchsinroter Azofarbstoffe aus Dioxynaphtalinsulfoss. 1086*. Darst. v.

Trisazofarbstoffen 1086*. Darst. v. Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfos. 1086*. Darst. eines roten Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin 1086*. Darst. v. hydroxylreichen Farbstoffen d. Alizarinreihe 1087*. Darst. v. Jodverbb. d. Phenole 1087*. Darst. eines braunen Azofarbstoffes 1087*.
Fabrikation v. Azofarben 984*.

Mineralfarben.

Darst. gewisser Chromverbb. für Färberei u. Druckerei 278*.
Stempelfarbe für Fleischwaren 280*. Darst. einer zu wasserechter Mattierung v. Holz geeigneten Fl. 1087*.

Tinte.

Tinte zur Reproduktion 431*.

Photographie.

p-Amidophenolentwickler 142. Reduktionsmittel d. aromatischen Reihe zur Entwicklung d. latenten photographischen Bildes 287. Reaktionen d. organ. Entwickler 816. Darst. von Photographen mittels Guajaretinsäure als lichtempfindliche Substanz 951*.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Lösliche u. harzähnliche Bestandteile bituminöser Kohlen 605. Wertbest. der Kohle 606. Selbstentzündung d. Kohlen 765. Behandlung v. Torf 984*.

Petroleum.

Festmachung u. Verseifung d. Erdöls 143. Festes Erdöl 143. Verseifbare Öle aus Petroleum 239. Leichte Öle bei der Destillation der Boghead Kohle 679. Oxydation u. Verseifung v. Erdölen 1012. Festmachen v. Mineralölen 1013*.

Kohlenprodukte.

Neuerungen in der Paraffin- u. Mineralölindustrie 607. Wärmeverbrauch bei d. Destillation d. Steinkohlen 679.

Gasfabrikation.

Trockene Destillation v. Holz 239. Verunreinigungen d. Steinkohlengases 239. Stickstoff im Steinkohlengas 342. Mischgas 680. Bildg von Schwefels. durch brennendes Leuchtgas 689. Darst. von Ölgas aus russischem Petroleum 680. Einw. d. Induktionsfunkens auf Kohlengas 1013. Darst. v. Wassergas 1013*. Rückgang d. Leuchtgasfabrikation 1016*.

Heizung.

Brennstoffe u. Best. v. deren Heizwerten 342. Heizkraft d. Steinkohle 605. Best. d. Heizwertes von Brennmaterialien im Kalorimeter 681. Best. d. Heizwertes v. Brennstoffen 682. Beurteilung von Feuerungen 682. 816. Zus. d. Rauches 1052.

Beleuchtung.

Darst. v. Gasglühkörpern 280*. Beleuchtung durch Al 608. Prüfung d. Leuchtkraft d. Steinkohlengases 682. Glühlicht 765.

Zünd- und Sprengstoffe.

Explosivstoffe 113. 279*. Nichtexistenz d. sog. Emmenss. 683. Verbesserungen in Explosivstoffen 1014*.

Fette und Seifen.

Verseifung v. Fettkörpern durch Behandlung mit schwefliger Säure od. Disulfit unter Druck 811*. Analysen von Pferdefett 683. Fortschritte auf d. Gebiete d. Fette, Öle, Seifen- und Naphtaindustrie 683. Reinigung v. Ölen u. Fetten 1087*. Darst. v. Dioxyfettss. 1087*.
Darst v. Seife unter Verwendung v. Mineralöl 951*. Darst. einer Mineralölseife 952*.
Veränderung v. Schmierölen u. ihren Verfälschungsmitteln beim Lagern 684.

Faserstoffe.

Verbesserungen in der Behandlung von Pflanzenfasern 687*.
Vorbehandlung zu nitrierender Cellulose 1088*.
Darst. einer formbaren Asbestmasse 1088*.
Darst. plastischer Massen aus geschwefelten Ölen u. Pyroxylin zum Überziehen von Geweben, Papier Leder etc. 312*. Gewinnung v. Zellstoff 688*. Espartogras 1014*. Sulfitverfahren 1053.

Harze und ätherische Öle.

Behandlungen v. Harzen 481*. Vulkanisation von Kautschuk 143. Balate 684

Mineralkautschuk 684. Entrinden von Bernstein, Copalen u. den mit diesen verwandten Harzen 1088*.

Leder und Gerberei.

Degras 685. Entfärben und Klären von Gerbeextrakten mittels Strontiumverbb. 688*. Gerben v. Ziegenleder 767*. Theorie d. Gerberei 1054. Gerbstoffabsorption d. Haut 277. 1055. Apparat zum Schnellgerben 1088*.

Verschiedenes.

Öl- u. Eisenflecken in Baumwollenzeug 342. Methode, Gewebe wasserdicht zu machen 687*. Darst. eines wasserbeständigen Klebstoffs 952*. Zum Aufkleben von Etiketten auf Weifsblechdosen 1013. Technische Notizen aus Italien 1016*.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. Nr. 1. 6. Juli.

Internationaler Kongress in Genf zur Reform der chemischen Nomenklatur.

Im Jahre 1889 bei Gelegenheit der Industrieausstellung in Paris war ein internationaler Kongrefs zusammengetreten, welcher sich die Aufgabe stellte, eine zeitgemäfse Reform der chemischen Nomenklatur durchzuführen. Bei der Gröfse dieser Aufgabe u. der Kürze der dem Kongrefs zugewiesenen Zeit konnte die Frage damals nur ganz im allgemeinen behandelt werden; ihre definitive Lsg. wurde dann einer internationalen Kommission übertragen, welche aus den hervorragendsten Chemikern aller Länder Europas bestand. Jeder derselben übernahm es, einen eingehenden Bericht an eine in Paris erwählte Subkommission einzusenden, welche beauftragt war, unter dem Vorsitz von FRIEDEL diese Berichte zu resumieren und zu einem Ganzen zu vereinigen. Das Ergebnis dieser vorbereitenden Arbeit, welche im Laufe der letzten zwei Jahre 45 Sitzungen in Anspruch nahm, war die Aufstellung eines vollständigen Entwurfes für die chemische Nomenklatur. Es blieb nur noch übrig, denselben einem neuen Kongrefs vorzulegen, damit er durch diesen nach eingehender Beratung seine Sanktion erhielt. Derselbe trat am 19. April 1892 in Genf zusammen und bestand aus folgenden Mitgliedern:

Deutschland.

A. VON BAEYER, München.
E. FISCHER, Würzburg.
E. VON MEYER, Leipzig.
E. NÖLTING, Mühlhausen.
F. TIEMANN, Berlin.

England.

H. E. ARMSTRONG, London.
J. H. GLADSTONE, London.
W. RAMSAY, London.

Österreich.

A. LIEBEN, Wien.
Z. SKRAUP, Gra[illegible]

Belgien.

M. DELACRE, Gent.

Frankreich.

A. ARNAUD, Paris.
PH. BARBIER, Lyon.
A. BÉHAL, Paris.
L. BOUVEAULT, Paris.
P. CAZENEUVE, Lyon.
A. COMBES, Paris.
C. FRIEDEL, Paris.
A. HALLER, Nancy.
M. HANRIOT, Paris.
A. LE BEL, Paris.
L. MAQUENNE, Paris.

Holland.

A. P. N. FRANCHIMONT, Leyden.

Italien.

S. CANNIZZARO, Rom.
A. COSSA, Turin.
M. FILETI, Turin.
[illegible] PATERNÒ, Palermo.

Rumänien.

C. ISTRATI, Bukarest.

Schweiz.

C. GRÄBE, Genf.
P. A. GUYE, Genf.
A. HANTSCH, Zürich.
D. MONNIER, Genf.
R. NIETZKI, Basel.
A. PICTET, Genf.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Über die Arbeiten und Beschlüsse dieses Kongresses liegt uns ein ausführlicher Bericht von AMÉ PICTET in den Archives des sciences physiques et naturelles vor, über welchen wir in den nachfolgenden Zeilen referieren.

Der Diskussion wurde der von der Pariser Subkommission ausgearbeitete Entwurf zu grunde gelegt. Obwohl der Kongreſs seine Arbeiten in sieben Sitzungen möglichst beschleunigte, konnte er doch die gestellte Aufgabe in ihrem vollen Umfange nicht erledigen. Mehrere Kapitel des Entwurfes mußten wegen Mangel an Zeit ganz bei Seite gelassen werden, unter anderen die über die Körper mit geschlossenen Ketten u. die Verbindungen von gemischter Funktion. Dagegen einigte man sich über die Nomenklatur der KW-stoffe der fetten Reihe, über die Bezeichnung der einfachen Funktionen und der Radikale und der Stellungen im Benzolkern und faßte darüber 62 Resolutionen. Der Kongreſs verkennt nicht, daſs einige derselben in der praktischen Anwendung auf gewisse Schwierigkeiten stoßen u. andere wiederum zu modifizieren sein werden: er giebt sich indessen der Hoffnung hin, die Prinzipien für eine neue Nomenklatur festgestellt zu haben, welche zu einer Einheit u. Regelmäſsigkeit, die bis jetzt zu vermissen war, führen können.

Die erste Frage, über welche zu entscheiden war, betraf die Natur und Ausdehnung der Reform. Bekanntlich sind die organischen Funktionen eines und desselben Körpers im allgemeinen mehrfach, und man weiſs, wie vorteilhaft es ist, diese verschiedenen Funktionen durch verschiedene Namen zum Ausdruck zu bringen. So erscheint z. B. die Blausäure unter dem Namen *Cyanwasserstoff* als Hydrosäure und analog mit den entsprechenden Wasserstoffverbindungen der Halogene, während der Name *Formonitril* ihre Beziehungen zur Ameisensäure ausdrückt. Beide Benennungen sind durchaus logisch und unterscheiden sich nur dadurch, daſs sie die verschiedene Funktion der Blausäure andeuten. Dasselbe gilt für das Anilin, welches unter dem Namen *Phenylamin* als ein zusammengesetztes Ammoniak unter dem anderen Namen *Amidobenzol* als ein Substitutionsprodukt des Benzols erscheint.

Die groſsen Vorteile, welche diese verschiedene Bezeichnungsweise eines und desselben Körpers gewährt, hatte die Pariser Subkommission zu dem Vorschlag geführt, nicht für jeden Körper einen einzigen und unveränderlichen Namen einzuführen, sondern nur die Regeln festzustellen, nach welchen die verschiedenen Namen zu konstruieren seien. Die deutschen Chemiker, und an ihrer Spitze A. VON BAEYER, stellten sich dagegen auf den Standpunkt, daſs es in bibliographischer Hinsicht vorteilhafter sei, für jeden Körper nur einen *offiziellen* Namen einzuführen, welcher bestimmt sei, in den Registern und Wörterbüchern Aufnahme zu finden, während es den Autoren freigestellt bleiben müsse, in ihren Abhandlungen andere Namen, die ihnen klarer und bequemer schienen, zu benutzen. Vor allen Dingen solle nichts an der bestehenden Sprache und an den gebräuchlichen Ausdrücken geändert werden.

Dieser letztere Gesichtspunkt fand die Billigung des Kongresses, u. somit einigte man sich über die folgende erste Resolution:

1. Neben den gebräuchlichen Namen wird für jede organische Verbindung ein offizieller Name eingeführt, unter welchem dieselbe in den Registern und Wörterbüchern zu finden ist.

Die Kommission spricht den Wunsch aus, daſs die Autoren die Gewohnheit annehmen möchten, in ihren Abhandlungen neben den von ihnen gewählten Namen den offiziellen Namen in Parenthese zu setzen.

Aus diesem ersten Beschluſs geht hervor, daſs der Kongreſs es nicht als seine Aufgabe betrachtet, das Geschriebene oder Gesprochene zu verändern, sondern vielmehr neben dieser Ausdrucksweise eine andere zu schaffen, welche nur für die Repertorien bestimmt ist. Unter diesen Bedingungen treten die Rücksichten auf Kürze

und Wohlklang bei der Auswahl der Namen zurück; es kommt dagegen hauptsächlich darauf an, dafs der offizielle Name der getreue Ausdruck der Konstitution des Körpers sei, so dafs er die Konstitution desselben wie eine Formel erkennen lasse.

Die Prinzipien, welche als Grundlage für eine solche Nomenklatur zu dienen haben, und von denen der Kongrefs, wie man aus dem Folgenden ersehen wird, geleitet wurde, sind in dem folgenden Berichte der Subkommission ausgesprochen:

1. Die Nomenklatur ist auf das allgemeine *Prinzip der Substitutionen* zu gründen.

2. Bei allen Namen der Derivate einer Familie tritt ein gemeinsames *Radikal* hervor, welches deren Ursprung und Abstammung bezeichnet.

3. Durch *Präfixe* und *Suffixe*, welche diesem Radikal hinzugefügt werden, sind die substituierenden Gruppen zu bezeichnen, welche die Funktion dieser Moleküle charakterisieren.

4. Die Namen sind nach der chemischen Formel zu bilden, indem man für jedes Radikal dessen *Stellung* nach einer festgesetzten Ordnung angiebt.

Diese Art der Benennung setzt natürlich voraus, dafs die Konstitution des Körpers vollständig bekannt ist. Dieser Voraussetzung entspricht der folgende Beschlufs:

2. Man entschied sich dahin, für jetzt nur die Nomenklatur der Verbindungen von bekannter chemischer Konstitution festzustellen und die Frage über die Benennung der Körper von unbekannter Konstitution zu vertagen.

I. Kohlenwasserstoffe.

Das Prinzip der offiziellen Nomenklatur ist, wie bereits erwähnt, das der Substitution. Jeder Körper wird als der Abkömmling eines fundamentalen Kohlenwasserstoffes betrachtet, welchen man erhält, wenn man alle Reste, die er enthält, durch ebenso viele Wasserstoffatome ersetzt. Der Name dieses Kohlenwasserstoffes dient als Radikal für den Namen des Derivates. Deshalb sind zuvörderst die Namen dieser Radikale festzustellen.

3. Die Endung *-an* gilt für alle gesättigten Kohlenwasserstoffe.

4. Die gegenwärtigen Namen der vier ersten gesättigten Kohlenwasserstoffe (Methan, Äthan, Propan, Butan) sind beizubehalten. Die übrigen werden durch die griechischen Zahlwörter unterschieden.

Diese Regel gilt nur für die *normalen* Kohlenwasserstoffe. Es wird demnach in Zukunft nur ein *Butan*, ein *Pentan*, ein *Hexan* etc. geben, während bisher dieser Name allgemein für alle gesättigten Kohlenwasserstoffe mit C_4, C_5, C_6 etc. galt. Der einfache Name bleibt also nur für die Kohlenwasserstoffe mit gerader Kette reserviert. Die folgenden Sätze geben die Regeln für die Bezeichnung der nicht normalen Kohlenwasserstoffe.

5. Die Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette werden als Derivate der normalen betrachtet. Ihr Name wird aus dem der längsten normalen Kette, welche die Formel enthält, gebildet, indem man derselben die Bezeichnung der Seitenketten vorsetzt.

Demnach heifst der Körper $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH_2\!-\!CH_3$ nicht mehr Butan, sondern *Methylpropan*, und der Kohlenwasserstoff $\begin{matrix}CH_3\!-\!CH_2\\CH_3\!-\!CH_2\end{matrix}\!>\!CH\!-\!CH_2\!-\!CH_3$ weder Heptan, noch Triäthylmethan, sondern *Äthylpentan*.

Dieser wichtige Beschluſs, welcher auf einen Vorschlag von LIEBEN gefaſst worden ist, deutet sehr bestimmt das Prinzip der Substitutionen an, auf welches die neue Nomenklatur gegründet ist. In den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe nimmt man also einen Kern und Seitenketten an. Der Kern, welcher in dem Molekül fast dieselbe Rolle spielt, wie die Gruppe C_6 in den aromatischen Verbindungen, wird durch die längste Kette des Kohlenstoffskeletts gebildet. Die Kohlenstoffreste, welche sich seitlich an diese normale Kette anschlieſsen, gelten als substituierende Gruppen, und man sagt demnach *Äthylpentan*, so wie man sagt *Äthylbenzol*.

Wenn in einem komplizierten Kohlenwasserstoff die Kette selbst wieder verzweigt ist, so gilt folgende, ebenfalls von LIEBEN vorgeschlagene Regel:

6. Wenn ein Kohlenwasserstoffradikal in eine Seitenkette eingeführt ist, so benutzt man zu deren Bezeichnung die Silben *Metho-*, *Ätho-* etc. an Stelle von Methyl-, Äthyl-, welche letzteren Präfixe nur für Substitutionen in der Hauptkette vorbehalten bleiben.

Der Kohlenwasserstoff von der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-CH_3$$

trägt also den Namen *Methoäthylheptan*, und nicht Methyläthylheptan oder Isopropylheptan (der Name „Isopropyl" ist übrigens aus der offiziellen Terminologie ausgeschlossen).

Zur Bezeichnung der Stellung der Seitenkette hatte BOUVEAULT in einer der Subkommission eingereichten Denkschrift vorgeschlagen, jedem Kohlenstoffatom der Hauptkette einen Buchstaben des griechischen Alphabets zu geben u. der Seitenkette den Buchstaben desjenigen Kohlenstoffatoms voranzusetzen, mit dem die Kette verbunden ist.

Hiernach würden also die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad \text{und}$$

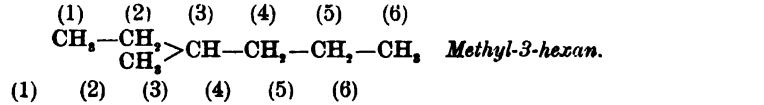
$$CH_3-CH_2-CH<\begin{matrix} CH_2-CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

β-Methylpentan und *γ-Methylpentan* heiſsen.

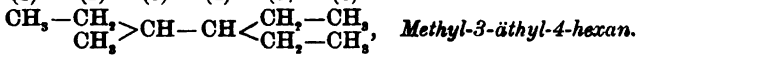
Der Kongreſs hat sich aber diesem Vorschlage nicht angeschlossen, sondern entschieden, daſs alle Stellungen in der fetten Reihe ebenso wie bei den Derivaten des Benzols und Naphtalins nicht durch Buchstaben oder Präfixe, sondern nur durch Zahlen zu unterscheiden sind. Die Kohlenstoffatome der Hauptkette werden also numeriert, und die obigen Kohlenwasserstoffe heiſsen demnach *Methylpentan 2* und *Methylpentan 3*.

Was den Sinn der Numerierung anbetrifft, so ist es bei symmetrischen Molekülen gleichgiltig, an welchem Ende man beginnt; bei unsymmetrischen dagegen sind feste Regeln aufzustellen, ebenso müssen auch die Kohlenwasserstoffe der Seitenkette in einer solchen Weise bezeichnet worden, daſs sie mit denen der Hauptkette nicht zu verwechseln sind. Hierfür sind die folgenden Beschlüsse maſsgebend:

7. Die Stellung der Seitenketten wird durch Zahlen bezeichnet, welche angeben, mit welchem Kohlenstoffatom der Hauptkette die Seitenketten verbunden sind. Die Numerierung beginnt an demjenigen Ende der Hauptkette, welches einer Seitenkette am nächsten steht. Wenn die beiden den Enden am nächsten stehenden Seitenketten symmetrisch gestellt sind, so entscheidet die einfachere über die Wahl des Anfangs.

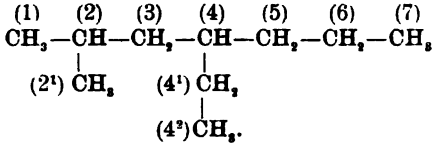


Methyl-3-hexan.



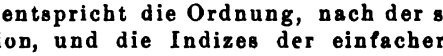
Methyl-3-äthyl-4-hexan.

8. Die Kohlenstoffatome einer Seitenkette werden durch dieselbe Ziffer bezeichnet wie das Kohlenstoffatom der Hauptkette, mit dem die Seitenkette verbunden ist. Sie erhalten aber einen Index, welcher ihre Stellung in der Seitenkette angiebt, und von deren Verbindungspunkt mit der Hauptkettte an gezählt wird.



9. Wenn zwei Seitenketten mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, so entspricht die Ordnung, nach der sie gezählt werden, ihrer Komplikation, und die Indizes der einfacheren Kette werden accentuiert.

10. Dieselbe Numerierung gilt auch für die Seitenketten geschlossener Kohlenstoffringe:



Nicht gesättigte Kohlenwasserstoffe. — Die Subkommission hatte vorgeschlagen, für die Bezeichnung der nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe die von A. W. VON HOFMANN eingeführten Suffixe *-an, -en, -on, -un*, beizubehalten. Weil aber diese Benennung auf die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe und nicht auf ihre Konstitution gegründet ist, also im Widerspruch mit dem angenommenen Prinzip steht, so entschied sich der Kongreſs nach einem Vorschlag von A. VON BAEYER dahin, die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht nach ihrer Valenz, sondern nach der Zahl der doppelten oder dreifachen Bindungen, welche in ihnen enthalten sind, zu unterscheiden:

11. Bei den nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen, welche nur *eine* doppelte Bindung enthalten, ersetzt man die Endsilbe *-an* des entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffes durch *-en*, bei zwei doppelten Bindungen durch *-dien*, bei drei durch *-trien* etc.

Man sagt daher *Äthen* statt Äthylen, *Propen* statt Propylen, *Hexadien* statt Diallyl.

12. Die Namen der Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung endigen entsprechend mit *-in, -diin, -triin.*

Das Acetylen wird also *Äthin*, das Dipropargyl *Hexadiin.*

13. Kommen zugleich doppelte und dreifache Bindungen vor, so benutzt man die Endungen *-enin, -dienin* etc.

14. Die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe werden wie die entsprechenden gesättigten numeriert. Im Falle der Zweideutigkeit, oder wenn die Seitenkette fehlt, so bezeichnet man das Kohlenstoffatom an demjenigen Ende mit 1, welches der Bindung höherer oder höchster Ordnung am nächsten ist.

*) Wegen der Bezeichnung *Benzen* statt *Benzol* s. u. S. 13.

$$\overset{(1)}{CH_3}\overset{(2)}{>}\overset{(3)}{CH}-\overset{(4)}{CH_2}-\overset{(5)}{CH}=CH_2$$

$$\overset{(5)}{CH_3}-\overset{(4)}{CH_2}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(2)}{CH}=\overset{(1)}{CH_2}.$$

$$\overset{(1)}{CH}\equiv\overset{(2)}{C}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(4)}{CH}=\overset{(5)}{CH_2}.$$

15. Wenn es nötig ist, wird die Stelle der doppelten oder dreifachen Bindung durch die Nummer des ersten Kohlenstoffatoms bezeichnet, von welchem sie ausgeht.

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$, *Buten 1.*
$CH_3-CH=CH-CH_3$, *Buten 2.*

Ringe. Aufser den gesättigten und nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen mit offener Kette existiert noch eine kleine Zahl solcher, deren Molekül aus einer Verbindung von 3, 4, 5 oder 6 CH_2-Gruppen zu einem geschlossenen Ringe besteht: Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen. Diese Namen müssen, da sie nach ihren Endungen in der neuen Bezeichnungsweise nicht gesättigte Kohlenwasserstoffe sein würden, verworfen werden, und man hat nach einem Vorschlag von ARMSTRONG folgenden Satz angenommen:

16. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit geschlossener Kette erhalten die Namen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit dem Präfix *Cyclo.*

Das Produkt der vollständigen Reduktion des Benzols würde demnach *Cyclohexan* (statt Hexamethylen) heifsen, u. der allgemeine Name *Cyclane* für alle Verbindungen dieser Art gelten.

Zum Schlufs hat der Kongrefs für die Kohlenwasserstoffe noch folgenden wichtigen Satz beschlossen:

17. Die Numerierung der Kohlenwasserstoffe wird auch bei allen Substitutionsprodukten derselben beibehalten.

Es versteht sich hierbei von selbst, dafs in diesem Falle die Numerierung, wenn sie nicht durch Seitenketten bestimmt ist, mit demjenigen Ende der Hauptkette beginnt, welches einer Substitution am nächsten steht, z. B.:

CH_2Cl-CH_2Cl, *1,2-Dichloräthan.*
CH_3-CHCl_2, *1-Dichloräthan.*
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Br$, *1-Brompentan.*
$CH_3\overset{CH_3}{>}CH-CH_2-CH_2-CH_2Br$, *2-Methyl-5-brompentan.*
$CH_3-CH_2-CBr<\overset{CH_2-CH_3}{CH_3}$, *3-Methyl-3-brompentan.*
$CH_3-CH_2-CH<\overset{CH_2-CH_3}{CH_2Br}$, *3-Methyl-3¹-brompentan.*

II. Einfache Funktionen.

Nach den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe hätte sich der Kongrefs eigentlich der logischen Folge gemäfs mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen beschäftigen müssen. Er hat sich aber dahin entschieden, zuvörderst über die Bezeichnung der übrigen *einfachen Funktionen*, welcher Reihe sie angehören mögen, zu beschliefsen.

Nach dem einmal angenommenen Prinzip mufs die chemische Funktion durch die Endsilbe ausgedrückt werden. Demgemäfs wurde festgestellt:

18. *Alkohole und Phenole.* — Die Namen der Alkohole und Phenole werden durch Anhängung des Suffixes *-ol* an den Kohlenwasserstoff, von welchem sie derivieren, gebildet.

19. Für mehrwertige Alkohole oder Phenole schaltet man zwischen den Namen des Kohlenwasserstoffes und dem Suffix eine der Partikel *-di-*, *-tri-*, *-tetra* ein.

20. Der Name Merkaptan fällt weg; dafür wird der Suffix *-thiol* eingeführt.

Nach diesen Regeln heifst der Methylalkohol *Methanol*, der Äthylalkohol *Äthanol*, der Allylalkohol *Propenol*, das Glycerin *Propantriol*, der Mannit *Hexanhexol*, das gewöhnliche Merkaptan *Anthanthiol* etc.

Um die einfachen Äther u. Sulfide zu bezeichnen, hat der Kongrefs provisorisch die folgenden von BEILSTEIN ausgegangenen Vorschläge angenommen:

21. *Äther.* Die Äther werden durch die Kohlenwasserstoffe, aus denen sie bestehen, unter Einschiebung der Silbe *-oxy-* bezeichnet.

Der gewöhnliche Äther heifst also *Äthanoxyäthan*, der Äthylamyläther: *Pentanoxyäthan*, das Anisol *Benzenoxymethan*.

Der Name des höheren Kohlenwasserstoffes ist hierbei immer zuerst zu nennen.

22. *Sulfide.* Für die Sulfide gilt dieselbe Regel unter Benutzung der Silben *-thio*, *-dithio* und *-sulfon*.

$C_6H_5—S—C_2H_5$, *Benzenthioäthan.*
$C_6H_5—S—S—C_6H_5$, *Benzendithiobenzen.*
$C_6H_5—SO_2—C_6H_5$, *Benzensulfonbenzen.*

Auf die Aldehyde, Ketone und Chinone bezieht sich der folgende Satz:

23. *Aldehyde.* Die Aldehyde werden durch den Suffix *-al* bezeichnet, welcher den Namen der Kohlenwasserstoffe, von denen sie derivieren, anzuhängen ist; für die Sulfaldehyde benutzt man den Suffix *-thial*.

$HCOH$, *Methanal.*
$CH_3—CSH$, *Äthanthial.*

24. *Ketone.* Die Ketone erhalten den Suffix *-on*, die Diketone, Triketone, Thioketone die Suffixe *-dion*, *-trion*, *-thion*.

$CH_3—CO—CH_3$, *Propanon.*
$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$, *Pentanon 2.*
$CH_3—CH_2—CO—CH_2—CH_3$, *Pentanon 3.*
$CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$, *Pentadion 2,4.*

25. *Chinone.* Die aktuelle Nomenklatur der Chinone wird beibehalten.

Säuren. Was die Bezeichnung der *Säuren* betrifft, so lagen dem Kongrefs zwei Vorschläge vor: der Bericht der Subkommission verlangte, dafs man die organischen Säuren durch den Namen desjenigen KW-stoffs bezeichne, welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzt, wie die Säure, u. zwar durch Anhängung der Suffixe *-oique*, *-dioique*, *-trioique*, *-tetroique*[1], je nach der Basicität der Säure.

[1] Die Säuren werden im Französischen bekanntlich durch das Wort *acide* und aufserdem noch durch den Suffix *-ique* bezeichnet. BÉHAL machte im Kongrefs darauf aufmerksam, dafs es doch eigentlich für die Säuren „zu viel Ehre" wäre, sie zugleich durch einen Präfix und einen Suffix auszuzeichnen, während alle übrigen Funktionen sich mit einem von beiden begnügen müfsten. Der Kongrefs nahm trotzdem die doppelte Bezeichnung an, offenbar weil im Französischen das die Säure benennende Adjektiv irgend eine Endung haben mufs, u. kein Grund vorliegt, von der gebräuchlichen Bezeichnungsweise abzugehen. Im Deutschen

Ein dem Bericht beigegebenes Memoire von BOUVEAULT schlug dagegen vor, das Carboxyl als substituierende Gruppe anzunehmen und die Säuren demnach als die Derivate von KW-stoffen zu betrachten, welche 1, 2, 3 Atome Kohlenstoff weniger enthalten. Der Name der Säure würde demnach von einem niederen KW-stoffe abzuleiten sein unter Anhängung der Suffixe *-carbonique, -dicarbonique, -tricarbonique* (oder *-carboxylique* etc.), wie dies bereits zur Bezeichnung der aromatischen und der Pyridinsäuren gebräuchlich ist.

Die Bernsteinsäure z. B. würde dann nach dem ersten Vorschlag *Butandioinsäure* (butane-dioique) und nach dem zweiten *Äthandicarbonsäure* 1, 2 (éthane-dicarbonique 1, 2) zu bezeichnen sein.

Beide Vorschläge haben ihre Vorzüge und ihre Nachteile. Der Vorzug des ersteren liegt darin, daſs in dem Namen der Säure das Skelett des primitiven KW-stoffes erhalten bleibt und die Säuren von den Alkoholen, aus denen sie durch einfache Oxydation entstehen, nicht getrennt werden. Diese Bezeichnung eignet sich vorzüglich für die normalen Säuren der Fettreihe, allein sie führt zu Zweideutigkeiten, sobald es sich um Säuren handelt, die von KW-stoffen mit verzweigter Kette abstammen. So würde z. B. die Säure:

$$CH_3-CH_2-CH<^{CO_2H}_{CH_2-CH_3},$$

welche von dem fundamentalen KW-stoff *3-Methylpentan:*

$$CH_3-CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_2-CH_3},$$

stammt, *3-Methylpentansäure* (acide 3-methyl-pentanoique) zu nennen sein. Nun aber muſs dieser Namen offenbar für die Säure vorbehalten bleiben, welche von der normalen Pentansäure durch Substitution der Methylgruppe für eins der mit dem Kohlenstoff 3 verbundenen Wasserstoffatome deriviert:

$$CH_3-CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_2-CO_2H}.$$

Der Name *Pentan-3-carbonsäure* nach dem System BOUVEAULT würde diese Zweideutigkeit vermeiden.

Der andere Vorschlag gewährt Vorteile und Nachteile umgekehrter Art. Es erscheint etwas befremdend, die Essigsäure von dem Methan abzuleiten und sie *Methancarbonsäure* zu nennen. Soeben wurde gezeigt, daſs diese Art der Benennung sich besser für die Säuren eignet, in denen das Carboxyl sich in einer Seitenkette befindet, allein der Hauptvorteil dieser Benennungsart liegt darin, daſs man sie gleichmäſsig für aromatische wie auch für Fettsäuren benutzen kann, während die Nomenklatur der Subkommission für die Säuren mit geschlossener Kette unüberwindlichen Schwierigkeiten begegnet.

Nach einer langen u. eingehenden Beratung hat sich der Kongreſs mit 24 gegen 10 Stimmen für die Subkommission entschieden, jedoch nur in Bezug auf die Fettreihe. Für die aromatischen Säuren dagegen hat er das umgekehrte Prinzip angenommen, wodurch unglücklicherweise für die organischen Säuren eine zweifache Benennungsweise, je nach der Klasse, zu der sie gehören, eingeführt ist:

---

liegt umgekehrt (wenigstens in den meisten Fällen) kein Grund vor, für die organ. Säuren einen besonderen Suffix einzuführen, oder wenn es geschehen müſste, gewiſs nicht den sprachwidrigen *-oique*, der dann wohl *-oik* geschrieben werden müſste. In Fällen, wo es nötig wird, z. B. bei den zwei- und mehrbasischen Säuren, dürfte es sich empfehlen, dafür die im Deutschen schon geläufige Endung *-oin* (*-dioin, -trioin, -tetroin* etc.) zu wählen, in allen anderen Fällen aber sich mit dem Suffix *-säure* zu begnügen. ARENDT.

26. Der Name der einbasischen Säuren der Fettreihe wird von dem des entsprechenden KW-stoffs durch Anhängung des Suffix *-oique* gebildet. Die mehrbasischen Säuren bezeichnet man mit *-dioique*, *-trioique*, *-tetroique*[1].

27. Bei den Säuren der Fettreihe wird das Carboxyl als ein integrierender Teil des Kohlenstoffskeletts betrachtet.

Man sagt also *Methansäure* oder *Methanoinsäure*[1] (?) (ac. methanoique) statt Ameisensäure, *Äthansäure* oder *Äthanoinsäure*[1] (?) (ac. éthanoique) statt Essigsäure, *Äthandioinsäure* (ac. éthandioique) statt Oxalsäure, *Butandioinsäure* (ac. butandioique) statt Bernsteinsäure.

Ein Vorschlag von GRÄBE, welcher bezweckt, die gebräuchlichen Namen für die vier ersten einbasischen Säuren zu erhalten, wurde verworfen.

28. Die Säuren, welche ein oder zwei Atome Schwefel an Stelle von ebensoviel Sauerstoffatomen des Carboxyls enthalten, werden wie folgt benannt: Ist der Schwefel mit dem Kohlenstoff einfach gebunden, so benutzt man den Suffix *-thiol*, ist er doppelt gebunden: *-thion*.

$CH_3.CO.SH$ *Äthanthiolsäure*,
$CH_3.CS.OH$ *Äthanthionsäure*,
$CH_3.CS.SH$ *Äthanthionthiolsäure*.

29. Bei den einbasischen Säuren mit normaler symmetrischer Kette erhält der Kohlenstoff des Carboxyls die Nummer 1; in allen anderen Fällen bleibt die Numerierung der fundamentalen Kohlenwasserstoffe erhalten.

$$\overset{(4)}{CH_3}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(2)}{CH_2}-\overset{(1)}{CO_2H},$$

$$\overset{(1)}{\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{>}}}\overset{(2)}{CH}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(4)}{CO_2H},$$

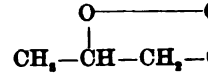
$$\overset{(1)}{CH_2}\overset{(2)}{=}\overset{(3)}{CH}-\overset{(4)}{CH_2}-CO_2H.$$

30. *Salze und Ester.* — Für die Salze und die zusammengesetzten Äther wird die bisherige Art der Bezeichnung beibehalten.

Man sagt also *Calciummethanoat*, *saures Kaliumäthandioat* oder *Kaliumdiäthandioat* und *Äthyläthanoat* oder *Äthandioinsäureäthyläther*.

31. *Anhydride.* — Die Anhydride der Säuren werden wie bisher durch den Namen der korrespondierenden Säuren bezeichnet, z.B. *Äthandioinanhydrid* (anhydride éthandioique).

32. *Laktone.* — Die Laktone unterscheidet man durch den Suffix *-olid*. Die Stellung des alkoholischen Sauerstoffs im Verhältnis zum Carbonyl in der Hauptkette kann durch die griechischen Buchstaben α, β, γ bezeichnet werden.



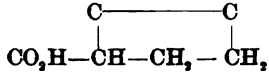
Pentanolid 1,4 oder
γ-Pentanolid 1,4.

Die Laktonsäuren, welche von den zweibasischen Säuren derivieren.

---

[1] Siehe oben Note 7 u. 8.

werden wie die Laktone, von denen sie stammen, unter Anhängung des Suffix *-oin (-oique)* bezeichnet.



Pentanolidoinsäure.

Für die stickstoffhaltigen Verbindungen hat der Kongreſs meist die von der Subkommission gemachten Vorschläge angenommen, welche nur geringe Abweichung von der bisherigen Nomenklatur zeigen.

33. *Amine.* — Die Namen der zusammengesetzten Ammoniake werden beibehalten, z. B. *Äthylamin, Äthendiamin.* Wenn die Gruppe NH_2 als substituierend betrachtet wird, so wird sie durch *-amino* (statt amido) bezeichnet, z. B. *Aminoäthansäure.* Die Verbindungen, in denen die zweiwertige Gruppe NH eine aus positiven Radikalen bestehende Kette schlieſst, heiſsen *Imine.*

Die Kommission schlägt vor, die Gruppe NH_2 *Amigen* und die Gruppe NH *Imigen* zu nennen.

34. *Phosphüre etc.* — Die Nomenklatur der Phosphüre, Arsine, Stibine und Sulfine wird beibehalten.

35. *Hydroxylamine* und *Oxime.* — Die Verbindungen, welche vom Hydroxylamin durch Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl abstammen, heiſsen *Hydroxylamine.*

$C_2H_5—O—NH_2$ *Äthylhydroxylamin.*

Die Oxime werden benannt, indem man den Suffix *-oxim* dem Namen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs anhängt.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH{=}NOH$: *Butanoxim 1,*
$CH_3—CH_2—C(NOH)—CH_3$: *Butanoxim 2.*

Es wird also kein Unterschied mehr zwischen Aldoxim und Ketoxim gemacht; die Unterscheidung beruht ausschlieſslich auf der Ziffer, welche die Stellung der NOH-Gruppe in der Kette angiebt.

36. *Amide.* — Die Namen Amide, Imide, Amidoxime und Imidoxime werden beibehalten. Sie werden nur von dem Namen der Kohlenwasserstoffe und nicht mehr von denen der Säuren gebildet.

Man sagt also *Äthanamid* statt *Acetamid, Äthandiamid* statt *Oxamid, Butanimid* statt *Succinimid.*

37. *Harnstoffe.* — Der allgemeine Name *Harnstoff* (urée) wird beibehalten; man hängt ihn bei den alkoholischen Derivaten an, während man die Säurederivate *Ureïde* nennt. Z. B. *Äthylharnstoff, Äthanoylureïd.*

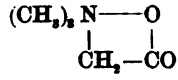
Die Körper, welche von zwei Molekülen Harnstoff derivieren, erhalten die Suffixe *-diharnstoff* (-diurée) und *-diureïd.* Die sauren Ureïde heiſsen Ureïnsäuren *(acides uréiques) (Ureïksäuren?)* Die Bezeichnung Uraminsäure wird verworfen.

38. *Amidine.* — Diese Bezeichnung wird beibehalten, z. B.

$CH_3—C{<}^{NH}_{NH_2}$ *Äthanamidin.*

39. Der allgemeine Name *Guanidin* wird beibehalten, aber verschiedene Guanidine sollen als Substitutionsderivate des Diamidocarboimidins bezeichnet werden.

40. *Betaïne.* — Suffix *-taïn*, z. B.:



Äthanoyltrimethyltaïn.

41. *Nitrile.* — Um die Derivate der fetten Reihe, in denen die Gruppe CN einen Teil der Hauptkette bildet, zu bezeichnen, hängt man dem Namen des Kohlenwasserstoffs den Suffix *-nitril* an. Für den Fall, dafs die Gruppe in einer Seitenkette steht, ist die Frage offen gelassen. In der aromatischen Reihe nimmt man den Präfix *Cyano-* an.

$CH_3—CN$: *Äthannitril,*

$C_6H_5—CN$: *Cyanbenzen.*

Man erkennt schon in diesen Bestimmungen eine Komplikation, welche durch die Annahme der Artikel 26 und 27 bei der Nomenklatur der Säuren bewirkt wird: doppelte Art der Bezeichnung, je nachdem der Körper der fetten oder aromatischen Reihe angehört, und Unentschiedenheit für den Fall der verzweigten Ketten.

42. *Carbylamine.* — Die aktuelle Nomenklatur wird beibehalten.

43. *Isocyanäther.* — Suffix *-carbonimid.*

$CO{=}N—C_2H_5$: *Äthylcarbonimid,*

$CS{=}N—C_2H_5$: *Äthylthioncarbonimid,*

da der Präfix *-thion* nach Artikel 28 das Schwefelatom charakterisiert, welches durch zwei Valenzen mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist.

Die Bezeichnung *Senföl* als Gattungsname für Körper von der Formel $CS{=}NR$ soll unterdrückt werden.

44. *Cyanate.* — Dieser Name wird für die wirklichen Äther aufbewahrt, welche durch Verseifung Cyansäure oder deren Hydratationsprodukte liefern. Statt Thiocyanat soll in Zukunft *Sulfocyanat* allgemein eingeführt werden.

45. *Nitroderivate.* — An der bestehenden Nomenklatur wird nichts geändert. Man sagt also *Nitroäthan, Dinitrobenzen* etc.

46. *Azoderivate.* — Die Benennungen *-azo-, -diazo-, -hydrazo-, -azoxy-* werden beibehalten, aber die Benennung der Azoverbindungen wird wie folgt modifiziert:

$C_6H_5—N_2—Cl$: *Diazobenzenchlorid,*

$C_6H_5—N_2—C_6H_5$: *Benzenazobenzen,*

$C_6H_5—N_2—C_6H_4—N_2—C_6H_5$: *Benzenazobenzenazobenzen.*

Dasselbe Prinzip gilt für die Benennung der Oxyde.

47. *Hydrazine.* — Die symmetrischen Hydrazine werden als Hydrazoderivate betrachtet und dementsprechend benannt; die asymmetrischen werden durch den Namen der Radikale, welche sie einschliefsen, unter Anhängung des Suffix *-hydrazin* bezeichnet.

$C_6H_5—NH—NH—CH_3$: *Benzenhydrazomethan,*

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!N—NH_2$: *Phenylmethylhydrazin,*

$CH_3—C_6H_4—NH—NH_2$: *Methophenylhydrazin.*

48. *Hydrazone.* — Die Namen der Hydrazone werden gebildet, indem man die Endung *-al* oder *-on* der Aldehyde und Ketone durch den Suffix *-hydrazon* ersetzt.

Statt des Namens *Osazon* wird *Dihydrazon* eingeführt.

$CH_3—CH_2—CH{=}N—NH—C_6H_5$: *Propanhydrazon 1,*

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C{=}N—NH—C_6H_5$: *Propanhydrazon 2.*

Hier giebt wie bei den Oximen die Ziffer an, ob das Hydrazon von einem Aldehyd oder von einem Keton entstammt.

III. Komplexe Funktionen.

Die erste Frage, welche der Kongreſs hierüber erörterte, war die, ob man zur Bezeichnung der komplexen Funktionen dieselben Regeln anwenden könne, wie für die einfachen, und ob es passend sei, hier wie dort den Namen des Radikals der Reihe derjenigen Silbe folgen zu lassen, welche jede einzelne Funktion des Körpers charakterisieren. Dieses im Prinzip sehr logische Verfahren, welches von VON BAEYER vorgeschlagen worden ist, stöſst unglücklicherweise sowohl auf praktische, als auch sprachliche Schwierigkeiten. So würde z. B. der Körper $COH—CH_2—CHOH—CO—CO_2H$, welcher zugleich Aldehyd, Alkohol, Keton und Säure ist, den Namen *Pentanolalonsäure* (ac. pentanolalonoique) erhalten müssen. Die Häufung derartiger Silben, welche jede zur Charakterisierung einer Funktion dient, führt sehr bald zu seltsamen Ausdrücken, deren Aussprache höchst beschwerlich wird. Überdies wird es schwierig sein, die Ziffern, welche die Stellung der verschiedenen Gruppen angeben, einzuschieben.

Um diese Schwierigkeiten zu lösen, haben die Mitglieder der Pariser Subkommission vorgeschlagen, daſs in allen Körpern von mehrfacher Funktion nur eine Funktion, und zwar die, welche man als die wichtigste ansehen kann, durch die Endung des Namens ausgedrückt wird, und daſs dann die übrigen durch Präfixe ausgedrückt werden, welche allerdings für jede Funktion noch zu bestimmen sind. Der Name des obigen Körpers könnte dann nach diesem System etwa *2-Keto-3-oxy-5-aldehydopentansäure (-pentanoique)* sein. Eine groſse Unannehmlichkeit bei diesem System besteht allerdings darin, daſs man zwei verschiedene Bezeichnungen für jede Funktion einführen müſste, je nachdem dieselbe im Molekül für sich allein oder zugleich mit anderen verbunden existiert.

Nach einer langen Diskussion muſste der Kongreſs die Frage für noch nicht genügend aufgeklärt erachten und entschied sich dahin, dieselbe zu weiterer Erörterung an die Kommission zurückzugeben.

49. Eine sehr eingehende Diskussion über die Nomenklatur der Verbindungen komplexer Funktionen führte dahin, diese Frage zu vertagen und an die internationale Kommission zurückzugeben, damit diese den Gegenstand einem späteren Kongreſs vorlege.

IV. Radikale[1].

Für die Bezeichnung der Kohlenwasserstoffradikale nahm der Kongreſs folgende Regeln an, welche keines Kommentars bedürfen.

---

[1] Über die Begriffe: Radikal, Rest, Skelett, Kern sind von der Kommission folgende Definitionen gegeben:

Radikal ist eine Verbindung von Atomen, welche genügende Beständigkeit besitzt, um wie ein Element aus einem Molekül in ein anderes übertragen werden zu können.

Rest oder *Gruppe* ist ein Atomenkomplex, welchen man denkweise von einem vollständigen Molekül absondert (Carbonyl, Hydroxyl etc.).

Skelett. In einer offenen Kette wird das Kohlenstoffskelett von allen direkt mit einander

50. Die Namen der einwertigen Radikale, welche sich von den Kohlenwasserstoffen durch Elimination eines Atoms H ableiten, endigen in *-yl*. Diese Silbe tritt an die Stelle der Endung *-an* für die Radikale der gesättigten Kohlenwasserstoffe und wird dem Namen des Kohlenwasserstoffs angehängt, wenn derselbe ein nicht gesättigter ist:

$CH_3—CH_2—$: *Äthyl*,
$CH_2=CH—$: *Äthenyl*,
$CH\equiv C—$: *Äthinyl*.

51. Die Radikale mit Alkoholfunktion, d. h. diejenigen, welche sich von den Alkoholen durch Elimination von einem direkt mit C verbundenen H-Atom ableiten, werden benannt, indem man die Silbe *-ol* dem entsprechenden Kohlenwasserstoffradikal anhängt.

$—CH_2—CH_2OH$: *Äthylol*,
$—CH=CHOH$: *Äthenylol*.

52. Die Aldehydradikale werden wie die Alkoholradikale bezeichnet, indem man *-al* statt -ol setzt.

$—CH_2—CHO$: *Äthylal*.

53. Die Säureradikale, welche sich von den entsprechenden Säuren durch Elimination von einem direkt an Kohlenstoff gebundenen H ableiten, werden in derselben Weise bezeichnet, indem man statt -ol *-oique* (deutsch? Ref.) setzt.

$—CH_2—CO_2H$: *Äthyloique*.

Diejenigen dagegen, welche sich von den Säuren durch Elimination von einem Atom Carboxylwasserstoff ableiten, erhalten statt oique die Endung *-oyl:*

$CH_3—CO—$: *Äthanoyl*.

54. Sind zwei Radikale mit demselben Atom verbunden, so geht das kompliziertere voran, z. B. *Pentylmethylamin*, *Phenyläthylhydrazin*.

V. Aromatische Reihe.

Die Frage der Nomenklatur der aromatischen Verbindungen wurde von dem Kongreſs nur in der letzten Sitzung gestreift. Dieses weite und umfassende Gebiet konnte daher nur sehr oberflächlich behandelt werden. Es kommen hierbei folgende Gesichtspunkte in Frage:

1. Benennung der fundamentalen Kohlenwasserstoffe,
2. Nomenklatur der Seitenketten und der substituierenden Gruppen,
3. Bezeichnung der Stellungen dieser Ketten oder Gruppen in Beziehung auf den Kern.

Über den ersten Punkt wurden keine bindenden Beschlüsse gefaſst, der Kongreſs hat sich dahin ausgesprochen, daſs die im Französischen gebräuchlichen Namen *benzine* und *naphtaline*, deren Endsilbe für die Bezeichnung der organischen Basen zu reservieren ist, durch die Namen *benzène* und *naphtalène* zu ersetzen seien. Die französischen Autoren haben in der That diese beiden Benennungen zum Teil schon

---

verbundenen C-Atomen gebildet; in einer geschlossenen Kette enthält das Skelett alle Elemente, welche die Kette bilden (Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Selen).

Kern wird eine geschlossene Kette genannt, welche durch Substitution Derivate giebt, die durch andere Reaktionen wieder in die ursprüngliche Kette zurückgeführt werden können. ARENDT.

angenommen; im Deutschen dagegen ist der Name *Benzol* im Gebrauch, welcher nicht beibehalten werden kann, weil die Endung *-ol* die Alkohole charakterisiert.

In einem Bericht, welchen GRÄBE als Mitglied der Pariser Subkommission erstattet hat, ist ein Vorschlag gemacht worden, welcher bedauerlicherweise von dem Kongreſs nicht acceptiert worden ist. Derselbe besteht darin, statt Benzol *Phen* und statt Naphtalin *Naphten* zu sagen. Beide Namen haben aufser ihrer Kürze den grofsen Vorzug, dafs sie unter Wahrung der Regeln für die Ableitung der Namen die so bequemen Benennungen *Phenyl*, *Naphtyl* für die entsprechenden Radikale und *Phenol* und *Naphtol* für die Hydroxylderivate beizubehalten gestatten. Es ist zu wünschen, dafs dieser Vorschlag von einem späteren Kongreſs, welcher die Benennung der aromatischen Verbindungen definitiv festzustellen hat, wieder aufgenommen werde.

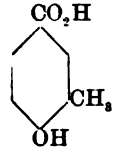
Der zweite Punkt über die Nomenklatur der Seitenketten der substituierenden Gruppen ist ebenfalls nur oberflächlich berührt worden. Der Kongreſs hat sich darauf beschränkt, folgende allgemeine Resolution zu fassen:

55. In den aromatischen Derivaten und allen Körpern, welche eine geschlossene Kette enthalten, sind alle Seitenketten als substituierende Gruppen zu betrachten.

Dieser Artikel, so einfach in seiner Fassung, bietet gleichwohl gewisse Schwierigkeiten in der Interpretation. Es erscheint nicht zweifelhaft, dafs man nach dieser Regel *Methylbenzen* statt Toluen, *Benzencarbonsäure* statt Benzoësäure, *Benzenmethylal* statt Benzaldehyd und *Benzenpropenyloinsäure (Benzenpropenylsäure)* statt Zimmtsäure sagen kann, aber wird man auch statt Phenol nach Artikel 18. *Benzenol* oder nach Artikel 55. *Oxybenzen* oder statt Anilin *Phenylamin* oder nach Artikel 33. *Aminobenzen* sagen dürfen? Man sieht, dafs hier noch verschiedene Fragen auftauchen, welche der Entscheidung bedürfen.

Was den dritten Punkt, nämlich die Benennung der substituierenden Gruppen, anbelangt, so ist derselbe für den Benzenkern in einer, wie es scheint, glücklichen und erschöpfenden Weise erledigt. In der Subkommission ist hierüber ein von Combes ausgearbeiteter Entwurf eingebracht worden, welcher wegen seiner Einfachheit und Bestimmtheit die allgemeine Zustimmung fand. Dieser Entwurf lautet wie folgt:

Von Anfang an hat KÉKULÉ vorgeschlagen, die sechs Ecken des Benzolkerns durch die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5, 6 zu bezeichnen. Nach KERNER wurden später bei Disubstituten die Präfixe *ortho* für die 1, 2-, *meta* für die 1, 3- und *para* für die 1, 4-Derivate eingeführt. Für die höher substituierten Verbindungen hat sich die Sache weit schwieriger gestaltet. Bekanntlich sind für die Tri- und Tetraderivate die Namen benachbart, symmetrisch und asymmetrisch eingeführt worden. So gut sich diese Bezeichnungen auch für die Derivate eignen, deren substituierende Gruppen von gleicher Natur sind, so ist dies nicht mehr der Fall, wenn letztere verschiedenartig sind. Man hat deshalb zu KÉKULÉ's Numerierung zurückgreifen müssen. Leider stöfst man hierbei in der Praxis auf Schwierigkeiten, denn die vollkommene Symmetrie des Benzolkerns, infolge deren keine Ecke des Sechsecks vor der anderen ausgezeichnet erscheint, hat zur Folge, dafs man jede dieser Ecken mit 1 bezeichnen kann. Hieraus folgt, dafs derselbe Körper sich durch verschiedene Symbole bezeichnen läfst. Für die Homoparaoxybenzoësäure z. B.



würde man haben:

CO_2H (1) CH_3 (3) OH (4)	CH_3 (1) CO_2H (3) OH (6)
CH_3 (1) OH (2) CO_2H (5)	CO_2H (1) OH (4) CH_3 (5)
OH (1) CH_3 (2) CO_2H (4)	OH (1) CO_2H (4) CH_3 (6).

je nachdem man die Gruppe CO_2H, CH_3 oder OH mit 1 bezeichnet.

Diese Schwierigkeit fällt weg, wenn es gelingt, in unzweideutiger Weise festzustellen, welcher der substituierenden Gruppe die Stelle 1 zukommt, um hierdurch im Benzolkern eine künstliche Disymmetrie zu schaffen. Der Kongreſs hat demnach in Übereinstimmung mit den Vorschlägen von COMBES folgendes beschlossen:

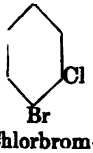
56. Die Kohlenstoffatome des Benzenkerns werden von 1—6 numeriert.

57. Bei einem mehrfach substituierten Benzenderivat erhält die Stelle 1 diejenige Gruppe, in welcher das mit dem Kern direkt verbundene Atom das kleinste Atomgewicht hat.

Hiernach kommt die Stelle 1 beim Chlorbromphenol dem Hydroxyl, dagegen beim Chlornitrophenol der Gruppe NO_2 zu.

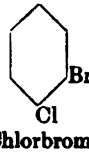
58. Nachdem die Stelle 1 fixiert ist, so nennt man die übrigen substituierenden Gruppen in der Reihenfolge weiter, daſs man den steigenden Atomgewichten der mit dem Kern direkt verbundenen Atome folgt, z. B. die beiden isomeren *Chlorbromphenole* (I.) und (II.) und das *Aminonitrooxymethoxybrombenzoen* 1.3.4.5.2 (III.).

I.



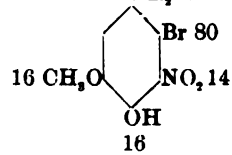
Chlorbromphenol 1.3.4.

II.



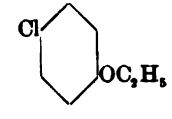
Chlorbromphenol 1.4.3.

III.



16

IV.

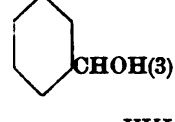


1.3.6.

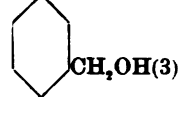
Sind zwei gleiche Atome mit dem Kern verbunden, so zieht man die übrigen Atome der Gruppe in betracht, und zwar nach der Ordnung ihrer Atomgewichte, z. B. oben (IV): *Oxymethoxychlorbenzen.*

Wenn mehrere Seitenketten vorhanden sind, so setzt man diejenigen zuerst, welche nur ein Atom C enthalten. Um sie untereinander zu ordnen, sieht man zu, ob sie sich von der Gruppe CH_3 durch Vertretung von 1, 2 oder 3 Atomen H ableiten, und in jeder dieser Kategorien erhält diejenige Modifikation, welche die geringste Vermehrung des Molekulargewichts bewirkt, die erste Stelle. Die Seitenketten mit mehreren C-Atomen werden in analoger Weise geordnet: (V.—IX.).

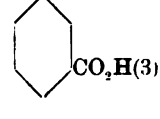
V



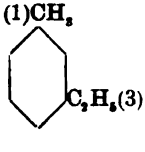
VI



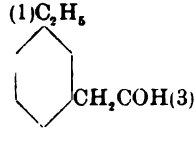
VII



VIII

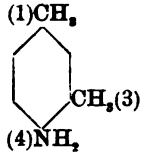


IX

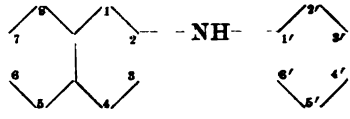


59. Wenn dieselbe substituierende Gruppe mehrmals vorkommt, so wählt man für die eine von beiden den Index 1 so, dafs dadurch der Index der anderen am kleinsten ist, z. B. *Aminodimethylbenzen 1.3.4* (X.).

X



XI



60. Wenn zwei Benzolkerne miteinander direkt oder indirekt verbunden sind, so werden die Indizes des zweiten accentuiert (Vorschlag von GRAEBE), z. B. *Naphtylphenylamin* 2.1′ (IX.).

ARMSTRONG hatte noch einen allgemeinen Entwurf über die Nomenklatur der Körper mit geschlossenen nicht gesättigten Ketten (Pyridin, Pyrrol, Furfuran etc.) vorgelegt. BOUVEAULT stellte demselben die Ansichten entgegen, welche er über denselben Gegenstand in der Subkommission entwickelt hatte. Da die Zeit unzureichend war, um den Gegenstand einer eingehenden Diskussion zu unterwerfen, so entschied sich der Kongrefs dahin, denselben einer künftigen Sitzung der Subkommission zu überweisen.

61. Die Diskussion über die Nomenklatur der Körper mit geschlossenen nicht gesättigten Ketten wurde vertagt, bis die Veröffentlichung der von ARMSTRONG gemachten Vorschläge der Subkommission gestatten werden, diese mit denen von BOUVEAULT zu vergleichen.

Zuletzt sprach der Kongrefs noch folgenden Wunsch aus:

62. Die Kommission fordert die Redakteure der grofsen chemischen Journale auf, sich über die Anwendung der von ihr aufgestellten Prinzipien zu verständigen.

Dieses sind die Beschlüsse, welche der Genfer Kongrefs gefafst hat. Sie sind weit entfernt, alle Fragen zu lösen und alle Schwierigkeiten zu beseitigen. Manche Gegenstände sind nur angeregt und viele Kapitel gänzlich bei Seite gelassen. Die praktischen Erfahrungen bei der Anwendung allein können über die Möglichkeit der gefafsten Beschlüsse und über etwaige Abänderungen derselben entscheiden. Ein nächster Kongrefs wird das begonnene Werk zu vollenden haben. Die erlangten Resultate sind nichtsdestoweniger von Bedeutung, und der internationale Kongrefs von Genf wird durch Feststellung der Prinzipien einer offiziellen Nomenklatur für die Reform, die er zu vollenden beabsichtigte, wenigstens feste und dauerhafte Grundlagen gelegt haben.

ARENDT.

Apparate.

Hans von Strombeck, *Über die Anwendung von Öl in Ammoniakgas-Kompressoren und dessen Einfluſs auf die Wirksamkeit der Kompressoren.* Für die Frage nach der Wirksamkeit der Eismaschinen nach DE LA VERGNE war es von Wichtigkeit, zu entscheiden, wie viel Ammoniak das bei dem Betriebe der Maschine angewandte Öl zu absorbieren im stande ist Das angewandte Mineralöl siedet gröſstenteils oberhalb 300°, hat F. —15°, D^{15}. 0,9069, die spezifische Wärme 0,4618 und den Entflammungspunkt 193°. Bei gewöhnlichem Druck und 0° absorbiert es 3,139 Vol. NH_3 und bei 100° 0,873. Für die Temperaturen 0°, 27° und 63° wurde die Abhängigkeit des absorbierten Volums vom Druck bis zu vier Atmosphären ermittelt. Es ergab sich, daſs die Absorption bei 27° u. 63° sehr genau dem DALTON'schen Gesetze folgt, bei 0° und hohen Drucken ist die Absorption gröſser als berechnet, z. B. bei vier Atmosphären 15,655 Vol. gefunden, 12,556 Vol. berechnet. Bis zu $2^1/_2$ Atmosphären folgt auch bei 0° die Absorption sehr genau dem DALTON'schen Gesetze, u. der Vf. erklärt die Abweichung bei höherem Drucke dadurch, daſs das Gas sich seinem Verflüssigungspunkte nähert, bei welchem alle Gase Abweichungen vom DALTON'schen Gesetze zeigen. Bei der Absorption von NH_3 durch W. sind die Abweichungen nach den Unterss. von SIMS, ROSCOE und DITTMAR und SIEMENS weit gröſser; der Vf. stellt die Resultate dieser Unterss. auf einer Kurventafel zusammen. (PFr. 1892. April. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

C. R. Alder Wright, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten für praktische Zwecke.* Bei Bestimmung des Gewichts von 1 ccm Fl. mit dem Pyknometer beträgt die Temperaturkorrektion für die Vergröſserung des Volums des Glasgefäſses bei einem Temperaturunterschied von 1° 0,001 25% des Wertes. Um bei Fll. von sehr verschiedenem D. die Korrektion für die von der Luft getragene Flüssigkeitsmenge anzubringen, um also den wahren Wert des Gewichtes von 1 ccm der Fl. im leeren Raum festzustellen, muſs man bei Anwendung von Messinggewichten folgende Gröſsen zu D. hinzufügen:

D. gefunden	0,25	0,5	0,75	1,5	1,25	1,5	1,75
Korrektion	+0,0008	+0,0005	+0,0003	—0	—0,0003	—0,0005	—0,0008

D. gefunden	2,0	2,25	2,0	2,75	3,0
Korrektion	—0,0011	—0,014	—0,0016	—0,0019	—0,0022.

Der Vf. giebt ferner eine Tabelle für das Gewicht des W., welches in einem bei 4° 1 ccm fassenden Gefäſs bei einer bestimmten Temperatur enthalten ist.

T	Gewicht des W.	T	Gewicht des W.	T	Gewicht des W.	T	Gewicht des W.
0	0,99978	14	0,99955	26	0,99744	50	0,9892
2	0,99992	16	0,99930	28	0,99695	60	0,9847
4	1,00000	18	0,99901	30	0,99644	70	0,9794
6	1,00002	20	0,99867	35	0,9951	80	0,9736
8	0,99999	22	0,99830	40	0,9933	90	0,9675
10	0,99989	24	0,99788	45	0,9913	100	0,9599
12	0,99976						

Um D. von Fll. bei verschiedenen Temperaturen mit demselben Pyknometer feststellen und mit D. von W. derselben Temperatur vergleichen zu können, empfiehlt der Vf. einen Apparat, in welchem das kapillare Rohr eine Millimetereinteilung trägt;

es wird ein für alle mal festgestellt, welchem Volum eine Füllung bis zu jedem Teilstrich entspricht. Das Gewicht des W. bei der gegebenen Temperatur ergiebt sich dann durch Multiplikation des Volums mit der entsprechenden Zahl der vorstehenden, und aus dem Gewicht der untersuchten Fl. wird D. derselben, bezogen auf W. von gleicher Temperatur berechnet. Der Vf. giebt ferner noch eine Reihe Vorsichtsmaßsregeln für die Anwendung von Aräometern und den Gebrauch der MOHR'schen Wage. (JSI. **11**. 297—305. London. Sektion. [7/3.*].) BODLÄNDER.

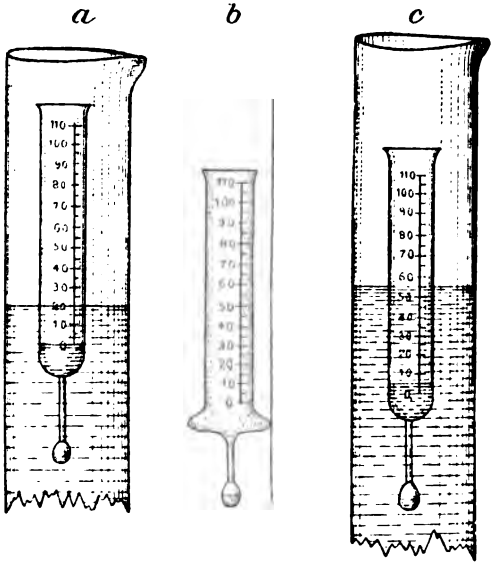


Fig. 1.

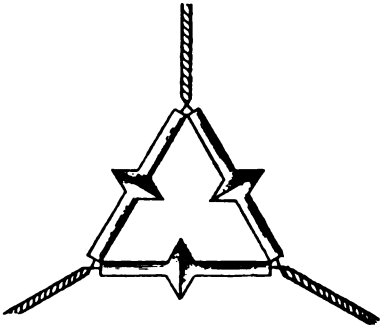


Fig. 2.

H. B. Fulton, *Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts.* (Fig. 1.) In die Kugel des Glasgefäßes *a* oder *b* bringt man so viel Quecksilber, daß das Gefäß, wenn es mit W. bis zur Marke O gefüllt ist, etwa so tief einsinkt wie in *a*. Der cylindrische Teil trägt eine Millimeterteilung. Bringt man eine gewisse, nicht abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in den Cylinder, so sinkt er um *m* Teilstriche, das W. im Cylinder steigt um *n* Teilstriche (vgl. die Stellung *c*); dann ist $\frac{m}{n}$ D. des untersuchten Körpers. Die Form *b* ist zweckmäßiger, weil durch die schwache Reibung an der Wand des äußeren Cylinders der innere eine mehr senkrechte Stellung beibehält. Der Apparat dient nur zur annähernden Bestimmung von D. (Der Hauptfehler des Apparates besteht darin, daß das beim Einsinken des Gefäßes um 1 mm verdrängte Volum W. um den Betrag der Wandstärke des Glases größer ist, als die Erhebung des Wasserspiegels im inneren Cylinder um dieselbe Größe; eine dafür angebrachte Korrektion und eine möglichst geringe Wandstärke würden die Resultate etwas genauer machen. Ref.) (JSI. **11**. 305—6. London. Sektion. [7/3.*].) BODLÄNDER.

J. B. Coleman, *Über eine verbesserte Form des Pfeifenthondreiecks.* Das Dreieck hat die Form (Fig. 2); es wird dadurch bewirkt, daß die Flamme einen größeren Teil des Tiegels umspült als bei einem gewöhnlichen Dreieck. Bei Veraschungen wird eine Ersparnis von 50% des Zeit- und Gasverbrauchs erreicht. (JSI. **11**. 326. Nottingham. Sektion [10/2.*].) BODLÄNDER.

Augustus H. Gill, *Eine verbesserste Pipette für Gasabsorptionen.* Die Pipette, Fig. 3, ist mit einem Gummibeutel versehen, wie ihn die ORSAT'schen Apparate von MÜNCKE besitzen. Dadurch werden die Reagenzien besser geschont, und die Füllung ist eine bequemere, (AmCh. **14**. 231. Boston. Inst. of. Technology.) BODLÄNDER.

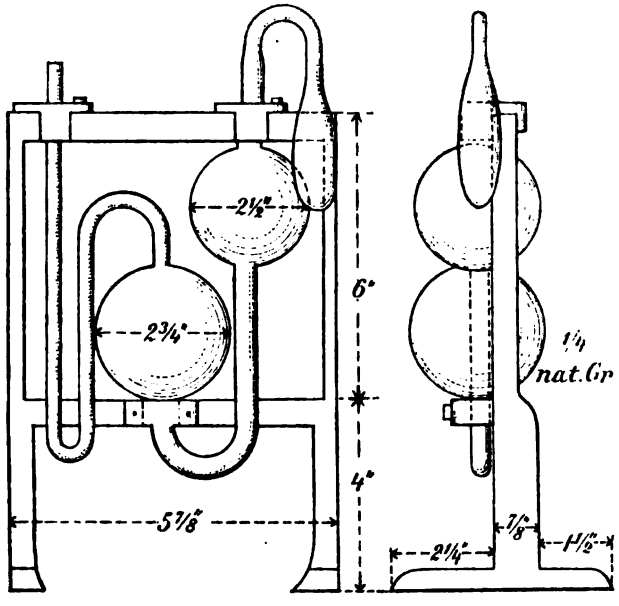


Fig. 3.

Max Müller, *Verbesserter Extraktionsapparat für Rübenuntersuchung.* Um bei den bisherigen Apparaten den Endpunkt der Extraktion festzustellen, mufste die Operation unterbrochen und der Apparat teilweise auseinander genommen werden. Der Apparat Vfs., eine Modifikation des SZOMBARTHY-SOXHLET'schen Apparates, ermöglicht es, jederzeit die auf Zucker zu unters. Probe A. zu nehmen, ohne die Extraktion zu unterbrechen. — An Stelle des SOXHLET'schen Hebers trägt das Extraktionsgefäfs *A* (Fig. 4) ein 5—6 mm weites, oben offenes Glasrohr *B*, das durch das engere Röhrchen *C* mit dem unteren verjüngten Teile der Extraktionsröhre kommuniziert. Damit die A.-Dämpfe den Weg nur durch *D* nach dem Kühler einschlagen und nicht etwa teilweise durch *C* und *D* unkondensiert entweichen, ist das engere Röhrchen *C* schleifenartig gebogen. Die hier zurückbleibende geringe Menge Fl. bewirkt sicheren Abschlufs. Ein zeitweiliges vollständiges Abhebern des A. sowie Siedeunregelmäfsigkeiten sind bei dieser Anordnung ausgeschlossen. Zur Prüfung auf das Ende der Extraktion entnimmt man aus *B* mittels einer kleinen Pipette ein paar Tropfen A., vermischt diese in einem Probierglas mit etwas W. und alkohol. α-Naphtollsg. und sodann mit konz. H_2SO_4. Die Extraktion gilt als beendet, wenn nur noch nach einiger Zeit eine schwache Rosafärbung eintritt. — Um den Rest des A. aus dem Extraktionsrohr in den Destillierkolben zu bekommen, verschliefst man das obere offene Glasrohr *B*, worauf sofort die ganze Fl. aus *A* durch *C* abhebert. — An Stelle des LIEBIG'schen Kühlers ist der SOXHLET'sche Metallkühler oder der vom Vf. modifizierte WALTHER'sche Rückflufskühler (**84**. 370) zu empfehlen. In dem unten verjüngten Glasrohr *G* hängt, mit dem umgebogenen Rande auf der Glas-

wandung aufliegend, ein einseitig geschlossenes dünnwandiges Messingrohr *M*, das durch Glasröhren, welche in einen Gummistopfen eingelassen sind, das Kühlwasser empfängt. Die A.-Dämpfe werden an der k. Metallfläche außerordentlich schnell kondensiert. (ZAng. 1892. 232—33. Braunschweig. Analyt. Lab. d. techn. Hochsch.)

HEFELMANN.

A. Burgemeister, *Gasapparat für Laboratorien.* Der Apparat Vfs. (Fig. 5) soll die im Handel befindlichen, wenig leistungsfähigen Gasolinapparate für Laboratorien ersetzen und gestattet, gleichzeitig 2 Argandbrenner, 4 Schnittbrenner, 4—6 Bunsenbrenner und ein Gebläse zu speisen. — Der Apparat ist aus einem Cu-Rohr

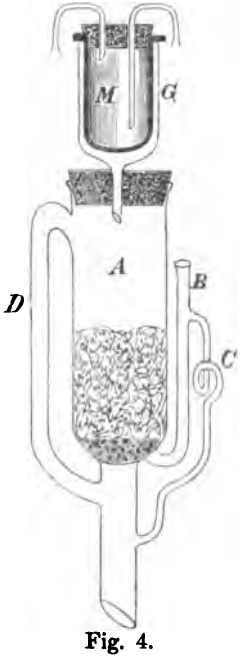


Fig. 4.

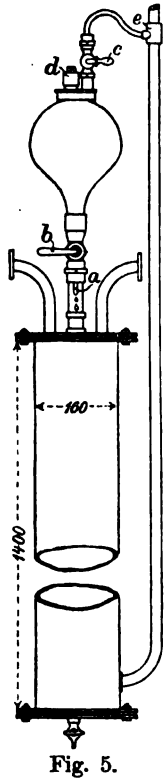


Fig. 5.

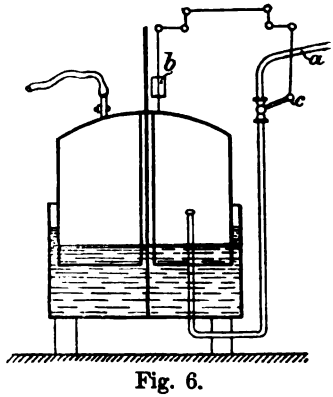


Fig. 6.

von 1400 mm Länge und 160 mm Durchmesser, welches durch zwei aufgeschraubte Böden geschlossen ist, hergestellt. Dicht über dem unteren Boden mündet das Gasrohr der Druckluftleitung ein. Über der Mündung liegt ein Drahtnetz; der ganze übrige Raum ist mit Holzwolle voll gepackt, welche oben von einer Scheibe groben Jutestoffs bedeckt wird. In den oberen Boden sind zwei rechtwinklig gebogene Gasrohre mit Gewinde eingelassen, die etwas nach unten vorstehen und an der unteren Öffnung mit feinmaschigem Drahtnetz überzogen sind. — In der Mitte des oberen Bodens ist eine Messinghülse eingeschraubt, in welche ein 28 mm weites, starkwandiges Glasrohr eingeschraubt ist. Das obere Ende des letzteren trägt einen Stopfbüchsenhahn, in dessen Gehäusebohrung ein kurzes, 3 mm weites Glasrohr *a* befestigt ist, das den Zufluſs des Vergasungsmittels, PAe., sichtbar macht. — Auf

den Stopfbüchsenhahn ist eine 2 l-Glasbirne aufgeschraubt, deren Messingkappe eine Füllschraube *d* und einen kleinen Hahn *c* trägt. *C* ist mittels T-Stück *e* mit dem Druckluftzuleitungsrohr verb., damit der PAe. aus der Birne ungestört austropfen kann. Über *e* kann noch ein Hahn im Luftzuführungsrohr eingeschaltet werden. Die Gasleitungen werden an die rechtwinkligen Rohrstücke angeschraubt. — Man füllt durch *d* die Birne mit PAe. von D. 0,630—0,650, stellt Hahn *b* auf einzelne Tropfen und öffnet den Luftzuführungshahn. Das Gas ist dann fertig. An Stelle der gewöhnlichen Bunsenbrenner bedient man sich besser der MÜNCKE'schen Ölgasbrenner, da sehr reichliche Luftzuführung von nöten ist; für das Gebläse wählte Vf. eine Düse von 13 mm Öffnung. — Die Kosten beliefen sich auf täglich 20 Pfg. bei einem Preise von 50 M für 100 kg PAe. — Als Flantschendichtung verwendete Vf. entweder 3 mm starke, in Glycerin aufgeweichte Pappe oder Lederscheiben, als Glaskitt den sog. Glycerinkitt, Bleiglätte mit Glycerin. (Die Glasflächen sind vorher rauh zu schleifen.) Als Hahnschmiere dient Glycerinsalbe, d. h. Stärkemehl mit Glycerin zum Kleister gekocht.

Als Drucklufterzeuger dient für kleinere Apparate ein Wassertrommelgebläse, für gröfsere ein Gasometer. Der Druck von 10—15 cm Wassersäule genügt. In Betrieben, wo Druckleitungen vorhanden sind, leitet man eine Abzweigung nach einem automatisch wirkenden Gasometer, wie Fig. 6 zeigt. Das Rohr *a* ist an die Druckleitung der Pumpe angeschlossen. Die Schiene *b* mit Gewicht zieht an den Winkeln Hahn *c* auf, wodurch sich der Gasometer mit Luft füllt, so oft die Pumpe wirkt. Hat die Glocke den höchsten Punkt erreicht, drückt sie die Schiene hoch und schliefst *c*. Giebt der Gasometer Luft ab, so sinkt die Glocke, das Gewicht folgt derselben, und *c* wird wieder geöffnet u. s. f. (ZAng. 1892. 236—38. Corbetha.)
HEFELMANN.

Frank Clowes, *Über die Anwendung einer Wasserstoffflamme in einer gewöhnlichen Sicherheitslampe zur Entdeckung und Messung von Grubengas.* Wenn man den Docht einer Benzolin-Sicherheitslampe herabschraubt, so erhält man eine nicht leuchtende Flamme, über welcher man in einer Atmosphäre mit 0,5% Methan einen 7 mm hohen bläulichen Lichtkegel beobachten kann. Besser als Benzolinlampen eignen sich die Flammen von A. und Wasserstoff zur Erkennung eines geringen Gehaltes an Grubengas und zur Bestimmung des letzteren. In einer Atmosphäre mit 1% Leuchtgas war über einer Wasserstoffflamme ein Lichtkegel von 27 mm Höhe zu beobachten, über einer Alkoholflamme ein solcher von 19 mm und über einer Benzolinflamme von 7,2 mm. Alkohollampen, wie die von PIELER angegebene, haben den Nachteil, dafs man neben ihnen eine leuchtende Lampe haben mufs. Der Vf. schlägt eine Wasserstofflampe vor (Fig. 7), bei der das Ölbassin einer gewöhnlichen Sicherheitslampe durch ein enges, neben dem Draht mündendes Rohr durchbohrt ist. Das Rohr steht mit einem auf dem Rücken zu tragenden Cylinder mit komprimiertem Wasserstoff mittels eines biegsamen Schlauches in Verb. Die Lampe wird wie eine gewöhnliche leuchtende Sicherheitslampe gebraucht. Will man den Gehalt der Wetter an Grubengas feststellen, so läfst man Wasserstoff zuströmen, der sich an dem Docht entzündet, schraubt dann letzteren herab, so dafs die Ölflamme erlischt, und beobachtet in der Dunkelheit, ob über der Wasserstoffflamme sich eine leuchtende Hülle oder ein Kegel befindet, und schätzt dessen Gröfse. Dann schraubt man den Docht wieder in die Höhe, so dafs er sich an der Wasserstoffflamme entzündet, und stellt den Wasserstoffstrom ab. Bei einem Gehalt von 0,25% Methan hat die Hülle 17 mm Höhe, bei 1% 22 mm, bei 2% 31 mm und bei 3% 52 mm. Aufser der Höhe der Hülle kann auch die Form und Farbe derselben über den Gehalt der Wetter an Grubengas Aufschlufs geben. (ChN. **65**. 193—94. 22/4.) BODLÄNDER.

J. Fiumi, *Einige Apparate für Unterrichtszwecke.* Diese werden vom Vf. wie folgt beschrieben:

1. Für den *qualitativen Nachweis der Kohlensäure* in Carbonaten bedient sich Vf. des in Fig. 8 abgebildeten Apparates. Derselbe besteht aus einer Eprouvette *A* aus dickem Glase (15 cm lang, 16 mm Durchmesser) mit Holzfufs. Durch den Kautschukstöpsel *B* geht die Röhre *a*, welche in die kleine Eprouvette *b* eintritt; letztere ist 9 cm lang und 11 mm breit, am Ende trichterförmig. Durch die zweite Bohrung des Stöpsels *B* geht die Kugelröhre *c*, welche unten in eine Spitze endigt und oben durch eine Kautschukröhre mit Quetschhahn geschlossen wird. *A* ist für das Carbonat, *b* für Kalkwasser und *c* für die Säure bestimmt. Dieser Apparat wird von der Firma LENOIR & FORSTER in Wien angefertigt.

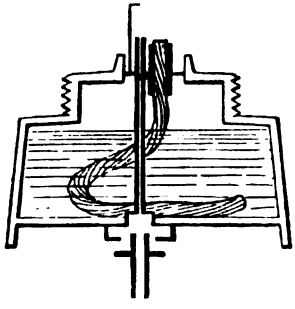


Fig. 7.

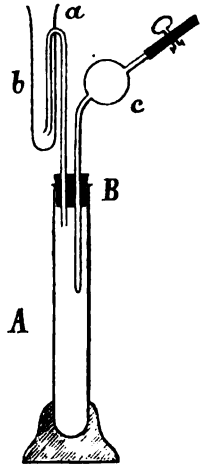


Fig. 8.

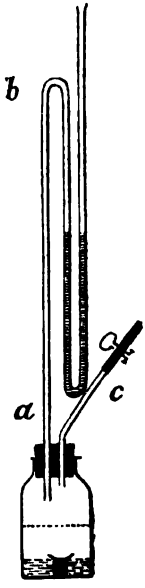


Fig. 9.

2. Der in Fig. 9 abgebildete Apparat, der dazu dient, auch in gröfserer Entfernung die *Temperaturänderungen bei physikalischer und chemischer Lösung* zu demonstrieren, besteht aus einer Glasflasche (etwa von 100 ccm Inhalt) mit breitem Halse. Am Boden der Flasche ist mittels eines Korkes und Siegellackes ein Uhrglas befestigt, auf welches die Substanz gegeben wird, während auf den Boden der Flasche etwas W. gegossen wird. Die U-förmige Röhre ist von *a* bis *b* 27 cm lang und hat im Durchmesser 3 mm; sie wird fast bis zur Hälfte mit karmingefärbtem W. gefüllt. Die Röhre *c* ist mit Kautschukrohr und Quetschhahn versehen. Will man das Experiment machen, so wird die Flasche geschlossen und durch das Öffnen des Quetschhahnes *c* die komprimierte Luft in Freiheit gesetzt. Sobald das gefärbte W. auf gleiches Niveau gekommen ist, wird der Quetschhahn geschlossen und die Flasche geschüttelt, um die feste Substanz in Lsg. zu bringen. Tritt nun eine Temperaturerhöhung ein, so steigt das gefärbte W. nach der offenen Mündung der Röhre; bei Erniedrigung der Temperatur sinkt es in diesem Teile der Röhre und steigt nach links. Um die Flasche durch die Hand nicht zu erwärmen, wird sie bis zur punktierten Linie mit einem Pappendeckel bedeckt. (ChZ. **16**. 671—72. 14/5.) ARENDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Ostwald, *Die Farbe der Ionen.* Eine Folgerung der Hypothese von der elektrolytischen Dissociation, auf die bereits ARRHENIUS aufmerksam machte, besteht darin, dafs die Farbe einer verdünnten Salzlsg. sich additiv aus derjenigen der in ihr enthaltenen Ionen zusammensetzen müsse; wenn also ein binärer Elektrolyt ein farbloses und ein gefärbtes Ion enthält, so wird die Farbe der Lsg. durch letzteres allein bestimmt, u. alle Salze des letzteren müssen in äquivalenten Lsgg. die gleiche Lichtabsorption aufweisen, sofern nur die Dissociation genügend weit fortgeschritten ist. Da die Richtigkeit dieses Satzes in Zweifel gezogen worden war, so bestimmte Vf. die Absorptionsspektra einer Anzahl Salze der Übermangansäure, des Fluoresceïns, Eosins, Jodeosins, Tetrabromorcinphtaleïns, Dinitrofluoresceïns, der Rosolsäure, des Diazoresorcins, Diazoresorufins, der Chromoxalate, des Safrosins, Rosanilins, Anilinvioletts, Chrysanilins u. Chrysoidins. Die Spektra wurden photographisch fixiert u. sind in Gestalt von unmittelbar nach den erhaltenen Negativen durch Lichtdruck hergestellten Abbildungen der Abhandlung beigegeben, so dafs sie einer von subjektiven Einflüssen freien Prüfung allgemein zugänglich werden. Das Ergebnis ist eine schlagende Bestätigung der oben mitgeteilten Schlufsfolgerung der Dissociationstheorie; die Spektra der Lsgg. von Salzen, welche ein gleiches farbiges Ion enthalten, sind identisch, und zwar ist die Bestätigung dieses Satzes vom Vf. in etwa 300 Fällen erbracht worden.

Durch zweierlei Ursachen können scheinbare Widersprüche gegen obigen Satz entstehen, nämlich einerseits durch *Hydrolyse* des gelösten Salzes, d. h. durch seine Zersetzung in Säure und Basis unter Aufnahme der Elemente des W., deren Einfluſs bei Anwendung von Salzen sehr schwacher Basen oder Säuren merkbar werden kann, andererseits durch Bildung unlöslicher Salze. Die erste Störung kann durch Zusatz eines Überschusses des anderen Bestandteils des Salzes, Säure oder Basis, unschädlich gemacht werden; so waren die Absorptionsspektra äquivalenter verdünnter Lsgg. von Salzen des Chrysoïdins, einer äuſserst schwachen Basis, mit Lävulinsäure, Essigsäure, Chlorsäure, Benzoësäure etc. verschieden, weil letztere verschieden stark hydrolysiert waren und daher das farbige Ion in wechselnden Mengen enthielten. Als aber Vf. je ein Äquivalent der entsprechenden Säuren dem neutralen Chrysoidinsalz im Überschuſs hinzufügte, ging, dem Gesetze der chemischen Massenwirkung entsprechend, die Hydrolyse zurück, und es bildete sich fast quantitativ das betreffende elektrolytisch stark dissociierte Chrysoidinsalz, wodurch nunmehr die Spektra fast völlig übereinstimmend gemacht wurden. Die zweite Störung, nämlich die Bildung eines unlöslichen Salzes, kann unter Umständen sich der Erkennung durch den unmittelbaren Augenschein entziehen, wenn nämlich die durch Wechselzersetzung hergestellten unlöslichen Salze im Zustande kolloidaler Aufschlämmung in der Lsg. verbleiben; solche Fälle können am sichersten aus der hierdurch bedingten starken Abnahme des elektrischen Leitungsvermögens erkannt werden. (Abh. d. sächs. Akad. **18**. 281—307. [1/1.] Physik. chem. Lab. Leipzig; ZP. **9**. 579—602.) NERNST.

T. Costa, *Molekularrefraktionsvermögen des Carbylamins und der Nitrile.* (Gz. **22**. 104—9. — C. **92**. I. 844.) ARENDT.

William L. Dudley, *Die Farben und Absorptionsspektren dünner Metallschichten und glühender Metalldämpfe, nebst einigen Beobachtungen über elektrische Flüchtigkeit.* Um dünne Metallschichten zu erhalten, wurden folgende Methoden angewandt: Verflüchtigung durch Erhitzung und Niederschlagen der Dämpfe auf Glas (Na, Si, K), elektrolytische Abscheidung u. Entfernung der Kathode, z. B. Arsenik durch Natrium-

hypochlorid (Au), Reduktion von Salzen aus Lsgg., die in dünner gleichmäfsiger Schicht auf Glas ausgebreitet sind (Pt), Verflüchtigung durch den elektrischen Funken im luftleeren oder mit inaktiven Gasen erfüllten Raum (Pd, Au, Ag, Pb, Sn, Pt, Cu, Cd, Ni, Ir, Fe) (vgl. CROOKES **91**. II. 242). Die Farben der dünnen Schichten variieren ein wenig mit der Dicke, erstrecken sich aber für jedes Metall über bestimmte eng begrenzte Teile des Spektrums; sie fallen meist mit den Emissionsspektren der glühenden Dämpfe der Metalle zusammen (vgl. indessen PRINGSHEIM **92**. I. 730. Ref.). Die Farbe der glühenden Dämpfe eines Metalls läfst sich aus dessen Spektrallinien berechnen; in der folgenden Tabelle sind die Farben dünner Schichten der Metalle im durchfallenden Licht (I), die beobachteten Farben der glühenden Dämpfe (II) und die aus Spektrallinien des Metalls berechneten Farben der Dämpfe (III) mit einander verglichen.

	I	II	III		I	II	III
Au	gelb, grün, rot	grün	grün	Cd	graublau wie Zn	grün	grün
Ag	tiefblau	blau gelbgrün	gelbgrün	Mg	graublau schwächer als Zn	grün	grün
Cu	grün	grün	grün	Sn	braungrau	blau	blaugrün
Al	blau, braun	blaugrün	grünblau	Fe	schwachbraun	grünblau	grünblau
Bi	graublau	blau	blaugrün	Ni	grau oder braungrau	blaugrün	blaugrün
Pt	graublau, purpurn	blau	blau	Co	grau oder braungrau	grünblau	grünblau
Pd	rauchbraun	grün	grün	Te	purpurn	goldgelb	orangegelb
Pb	rauchbraun bis olive	blau	blau	K	blauviolett	violett	violett
Zn	graublau, weniger tief als Ag, tiefer als Bi	grünblau	grünblau	Na (auf Glas)	braungelb	gelb	gelb
				Li (auf Glas)	dunkelbraunrot	rot	rot

Die dünnen Metallschichten gaben keine bestimmten Absorptionsstreifen oder Banden. (AmCh. **14**. 185—90. Vanderbilt. Univ.) BODLÄNDER.

Spencer Umfreville Pickering, *Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.* In Fortsetzung der früheren Arbeiten (**92**. I. 876) teilt Vf. die mit Calciumchlorid und Calciumnitrat erhaltenen Zahlen mit, welche das Konzentrationsintervall 0,01 bis 0,5 Mol. Salz auf 100 g W. umfassen. (B. **25**. 1590—99. 23/5. [25/4.].) NERNST.

J. H. van't Hoff, *Zur Theorie der Lösungen.* Die Notiz bildet eine sehr energische Erwiderung auf die Einwände LOTHAR MEYER's gegen die Theorie des osmotischen Drucks, und deckt sich ihr Inhalt im wesentlichen mit den Bemerkungen des Ref. über letztere Arbeit (**92**. I. 263). Vf. weist darauf hin, dafs 1. die bisherigen direkten Messungen des osmotischen Drucks, wenn sie sachgemäfs und ohne Voreingenommenheit diskutiert werden, nirgends mit dem Satze kollidieren, dafs der osmotische Druck den Gasgesetzen gehorcht; nur darf man nicht Salze, die mit Leichtigkeit durch die Ferrocyankupfermembran diosmieren, zur Prüfung der Theorie hinzuziehen, und man darf auch nicht bei Salzen, die der Gefrierpunktserniedrigung nach fast vollständig in drei Ionen zerfallen, so rechnen, als ob sie nur in zwei sich spalteten, und man darf auch nicht eine falsche Kolumne aus PFEFFER's Messungen

abschreiben. Was 2. die Bemerkungen LOTHAR MEYER's über die Berechnung des osmotischen Drucks aus der Dampfspannung u. dem Gefrierpunkt von Lsgg. anlangt, so ist es Vf. hier, „als ob man PICKERING im vorigen Jahrhundert sprechen hörte". — Ein Eingehen auf die ihm ziemlich zwecklos erscheinende Frage, „was eigentlich den osmotischen Druck ausübe", lehnt Vf. mit der Motivierung ab, dafs er sich nur um seine Gröfse kümmere u. es vorziehe, die Frage nach seinem Mechanismus vor der Hand bei seite zu lassen. (ZP. **9**. 477—86. 13/5. Amsterdam.) NERNST.

F. Parmentier, *Über einen neuen Fall anormaler Lösung. Gesättigte Lösungen.* In der früher vom Vf. gemachten Beobachtung (**87**. 403), dafs feste Körper, Phosphormolybdänsäure und Silicomolybdänsäure, mit einem flüssigen Körper, Ä., Lsgg. geben, die gesättigt sind, nicht wenn der feste Körper, sondern wenn die Fl. im Überschufs vorhanden ist, hat der Vf. ein neues Analogon gefunden. Der von SCHÜTZENBERGER durch Eintragen von Brom in wasserfreien Ä. erhaltene bromierte Ä. $(C_4H_{10}OBr_2)_2$ bildet Krystalle, welche mit Ä. eine Lsg. geben; fügt man zu dieser Lsg. Ä. im Überschufs zu, so vermischt sich die Lsg. nicht mit dem überschüssigen Ä., sondern es bilden sich zwei Schichten. Bei Zunahme der Temperatur wächst die Löslichkeit des Ä. in dem bromierten Ä., man mufs nämlich annehmen, dafs nicht die Krystalle sich in der Fl., sondern die Fl. in den Krystallen löst. Um auch für diese abnormen Fälle der Auflösung eine allgemein giltige Definition der Sättigung zu geben, nennt der Vf. eine Lsg. gesättigt, wenn einer der Körper, im Überschufs zur Lsg. gefügt, sich aus dieser Lsg. abscheidet. (Cr. **114**. 1000—3. [2/5.].) BODL.

Herrmann Pfeiffer, *Über Lösungen von begrenzter Mischbarkeit.* Man kann bekanntlich homogene Gemische dreier Fll. herstellen, welche bei einer bestimmten Temperatur, der „Entmischungstemperatur", inhomogen werden, indem Schichtenbildung stattfindet; kühlt man das Gemisch bis unter die Entmischungstemperatur ab, so trübt es sich, um bei hinreichender Erwärmung sich wieder zu klären, und es ist eine Bestimmung jener Temperatur ohne Schwierigkeit bis auf $^1/_{100}°$ genau anzustellen.

Zusatz von Salzen verschiebt die Entmischungstemperatur; als Vf. zu einem Gemisch von 20 ccm Amylalkohol und 20 ccm Äthylalkohol zunächst 32,9 ccm W., hierauf anstatt des reinen W. das gleiche Volum einer $^1/_{10}$ normalen Na_2CO_3-Lsg. hinzufügte, stieg die Entmischungstemperatur von 39,80 auf 53,20°; Zusatz von HCl in entsprechender Konzentration war ohne Wirkung, Zusatz von Rhodanammonium erniedrigte die Entmischungstemperatur auf 34,10° etc.

Weitere Versuche wurden mit einem Gemisch von 2 Tln. Isobutylalkohol, 1 Tl. Äthylalkohol und 3 Tln. W. angestellt, dessen Entmischungstemperatur bei 29,90° lag; auch hier brachten schon sehr kleine Salzmengen sehr bedeutende Verschiebungen hervor, welche annähernd der Menge angewandten Salzes proportional waren und im übrigen hauptsächlich durch die Basicität der im Salz enthaltenen Säure bestimmt wurden; äquivalente Mengen analoger Salze wirkten gleich, indem z. B. NaCl und KCl, NaBr u. KBr je gleiche Verschiebungen erzeugten. Die Temperaturänderungen, welche echte Doppelsalze hervorbringen, sind den Summen ihrer Komponenten gleich.

Es wurde nunmehr der Salzgehalt der einzelnen Schichten untersucht, die Messung jedoch nicht in möglichster Nähe der Entmischungstemperatur, sondern bei Zimmertemperatur ausgeführt; zur Untersuchung diente ein Gemisch von 20 ccm Essigäther, 20 ccm A. und 50 ccm Salzlsg. (Entmischungstemperatur? d. Ref.). Die Temperaturverschiebung wird proportional dem Salzgehalt in den beiden Schichten sein:

$$\Delta = K_2c_2 - K_1c_1,$$

in welcher Formel c_2 und c_1 die Konzentrationen, und K_2 u. K_1 die Proportionalitätsfaktoren bedeuten. Unter der Annahme, dafs die Konstanten gleiche Werte für

analoge Salze besitzen, kann man sie einzeln berechnen; ihr Verhältnis erwies sich für einwertige Salze nahezu gleich und lag für zweiwertige bedeutend höher. Bestimmt man für ein Salz von unbekanntem Molekulargewicht durch direkte Beobachtung die Temperaturverschiebung und die entsprechenden Mengenverhältnisse in beiden Schichten, so kann man mittels der K_1- und K_2-Werte für ein analoges Salz die Gröfsen c_1 und c_2, d. h. die molekularen Konzentrationen und somit auch das Molekulargewicht des betreffenden Salzes berechnen, wie Vf. an einigen Beispielen nachweist. Je mehr Salz in die obere Schicht hineingeht, um so tiefer liegt die Entmischungstemperatur; die Jodide, welche in relativ grofsen Mengen sich in der oberen Schicht lösen, erniedrigen dementsprechend sogar die Mischungstemperatur.

Schliefslich werden einige gelegentliche Versuche über die Mischbarkeit von Gemischen aus W., A. und verschiedenen Estern mitgeteilt. Bei isomeren Estern findet sich ungefähr gleiche Mischbarkeit; mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sinkt sie im allgemeinen. (ZP. **9**. 444—76. Physik. chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

J. Sakurai, *Die Bestimmung der Temperatur von Dampf, der aus kochenden Salzlösungen aufsteigt.* Die Frage, ob der aus kochenden Salzlsgg. aufsteigende Dampf die Temperatur der Lsg. oder von 100° besitzt, ist noch nicht sicher entschieden. Eine Kondensation von Dampf auf der Thermometerkugel würde eine zu niedrige, eine Bedeckung der Kugel mit Tröpfchen der Lsg. eine zu hohe Temperatur ergeben. Der Einfluſs der Abkühlung des Thermometers durch Strahlung muſs im Verhältnis zur Menge des entwickelten Dampfes unbedeutend sein, und dies wurde dadurch erreicht, daſs durch die kochende Salzlsg. ein zweckmäſsig regulierter Dampfstrom geleitet wurde. Um die Wand des Teiles des Gefäſses, welcher als Dampfkammer dient, vor Abkühlung zu schützen, ohne sie zu stark zu erhitzen, wurde durch die doppelte Wandung des oberen Teiles des Gefäſses ein aus mäſsig verd. Essigsäure entwickelter Dampfstrom geleitet, dessen Temperatur etwas geringer war, als die der Salzlsg. Für Chlorcalciumlsgg. von den Siedepunkten 12,5—113,3° wurden Dampftemperaturen gefunden, die um 0,0—1,3, im Durchschnitt etwa 0,4° niedriger waren, als die der entsprechenden Lsg. Die Temperatur des Essigsäuredampfes lag etwa 1° tiefer als die der untersuchten Dämpfe. (LChS. [21/4.*]; ChN. **65**. 247—48; JCh. **61**. 495—508.) BODLÄNDER.

G. Kümmell, *Über die Abscheidung von Niederschlägen an der Grenze von Elektrolyten.* Wie schon FARADAY bekannt, beobachtet man beim Übertritt eines elektrischen Stromes aus einer konzentrierten Lsg. von $MgSO_4$ zu reinem W. an der Grenzfläche eine Abscheidung von $Mg(OH)_2$; als Vf. die Lsg. behufs Erzielung einer scharfen Grenzfläche gelatinierte, lieferten auch die Sulfate von Zn, Al u. Cd deutliche Niederschläge. Da das reine W. einen sehr grofsen Widerstand besitzt, so bedurfte es starker elektromotorischer Kräfte (bis zu 60 Volt) zur Erzeugung des Phänomens. Als Vf. aber über die gelatinierte Lsg. gelatiniertes W. und hierüber reines W. schichtete, trat die Bildung von Niederschlag nicht an der Grenzfläche zwischen gelatinierter Lsg. und gelatiniertem W., sondern an derjenigen zwischen gelatiniertem und reinem W. auf. Aus diesem und einer Anzahl ähnlicher Versuche ist nach Vf. mit grofser Wahrscheinlichkeit zu schliefsen, daſs der Niederschlag an der Trennungsfläche durch eine mechanische Fortführung der festen Teilchen hervorgebracht wird, die sich an der Kathode abscheiden; eine derartige Konvektion suspendierter Teilchen durch den Strom ist in schlecht leitenden Fll. schon wiederholt beobachtet worden, und letzterer Umstand erklärt es auch, warum der Niederschlag an der Grenzfläche der gut leitenden Salzlsg. Halt macht. Der allgemeine Satz, wonach die Abscheidung der elektrolytischen Prodd. unabhängig von einer zwischen Elektrolyt und Elektrode eingeschalteten Fl. immer an der Elektrode vor sich geht,

wird nach dieser Auffassung also von jenem Phänomen nicht berührt. (W. **46**. 99—112. [Febr.] Physik. Inst. Leipzig.) NERNST.

Svante Arrhenius, *Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters.* Setzt man zur wss. Lsg. eines Elektrolyten wachsende Mengen eines Nichtleiters, doch so, daſs das Volum durch Entziehen von W. konstant erhalten wird, so nimmt die Leitfähigkeit anfangs dem Zusatze proportional ab, später recht unregelmäſsig. Für nicht zu groſsen Zusatz bewährt sich die Interpolationsformel:

$$l = l_0 (1 - \frac{\alpha}{2} x)^2,$$

worin l die Leitfähigkeit nach dem Zusatz von x Volumprozenten des Nichtleiters und l_0 die ursprüngliche Leitfähigkeit bedeutet; der Koeffizient α bleibt innerhalb gewisser Gruppen von Elektrolyten für einen gegebenen Nichtleiter ziemlich konstant und schwankt im übrigen mit der Natur der untersuchten Leiter und Nichtleiter von 0,015 bis 0,04, doch so, daſs er im allgemeinen um so kleiner, je gröſser der Dissociationsgrad des Elektrolyten, und je konzentrierter seine Lsg. ist.

Daſs bei kleinen Zusätzen von Nichtleitern der Dissociationsgrad der stark dissociierten Elektrolyte nicht merklich verändert wird, geht aus dem Umstande hervor, daſs der Koeffizient α von der Konzentration unabhängig ist; der erniedrigende Einfluſs des Zusatzes ist daher fast ausschlieſslich der Zunahme der Ionenreibung zuzuschreiben. In der That besteht ein gewisser Parallelismus zwischen der Änderung der Leitfähigkeit und der Änderung, welche die innere Reibung des W. infolge Zusatzes von Nichtleitern erfährt. Bei den wenig dissociierten Elektrolyten kommt aufserdem noch die Verminderung in betracht, welche ihr Dissociationszustand durch den fremden Zusatz erfährt; hier wirken Glykol, Mannit, Glycerin und die Zuckerarten viel schwächer als Ä., und die Alkohole; wie Vf. vermutet, wirken allgemein die durch einen groſsen Gehalt an Hydroxylgruppen ausgezeichneten Körper viel schwächer erniedrigend auf die Dissociation ein. — Man kann die obigen Regeln zur Bestimmung des Aschengehaltes in Rohrzuckerlsgg. (Melassen) aus der Leitfähigkeit verwenden. (ZP. **9**. 487—511. 13/5. [März.] Stockholm.) NERNST.

Willy Bein, *Beiträge zur experimentellen Bestimmung von Überführungszahlen in Salzlösungen.* Die Messungen wurden mit teils den älteren HITTORF'schen, teils den neuerdings von LOEB und NERNST (**89**. I. 145) nachgebildeten, bezw. passend modifizierten Apparaten angestellt und bis zu hohen Temperaturen fortgeführt; sie erstreckten sich auf Lsgg. von $AgNO_3$, KCl, NaCl, $CuSO_4$, $CdCl_2$, CdJ_2, $CaCl_2$, $BaCl_2$. Versuche, die mit Einschaltung von Thonplatten behufs Trennung der verschiedenen Teile der Lsg. angestellt waren, zeigten vollständige Übereinstimmung mit denen ohne Anwendung von Membranen; hiergegen erwies sich bei $CuSO_4$ die Benutzung seiner Fischblase als unbrauchbar. Mit den Zahlen älterer Beobachter (HITTORF, WEISKE) findet nur teilweise Übereinstimmung statt; die folgende Tabelle enthält die bei den nebenstehenden Temperaturen erhaltenen Überführungszahlen n des Anions, welche sich auf etwa 1%ige Lsgg. beziehen:

Salz	t	n	t	n
NaCl	20°	0,608	95°	0,551
KCl	20°	0,496	74°	0,509
$CaCl_2$	20°	0,602	95°	0,549
$BaCl_2$	20°	0,580	80°	0,572
$CdCl_2$	20°	0,570	96°	0,570
CdJ_2	20°	0,640	75°	0,600
$CuSO_4$	15°	0,638	75°	0,622
$AgNO_3$	10°	0,530	90°	0,510

Im Einklang mit den Versuchen von LOEB und NERNST nähern sich die Überführungszahlen mit steigender Temperatur dem Werte 0,5, d. h. die Unterschiede der Ionenbeweglichkeiten gleichen sich um so mehr aus, je höher die Temperatur steigt. (W. **46**. 29—70. Physikal. Inst. Berlin.) NERNST.

J. Sakurai, *Notiz über eine Beobachtung von Gerlach über den Siedepunkt einer Lösung von Glaubersalz.* GERLACH hatte beobachtet (**87**. 1190), dafs beim Schmelzen einer Salzlsg. der Dampf die Temperatur von 100° besitzt, während die Fl. nur eine solche von 82 oder selbst von 72° erreicht. Eine Wiederholung des Versuches bestätigte diese Angaben, die der Vf. aber dahin deutet, dafs der Dampf von 100° nicht von der ganzen erhitzten M. aufsteigt, sondern von einer Anzahl von Kanälen in derselben, die ihren Ausgangspunkt an der Wandung des Gefäfses haben, wo die M. schneller erwärmt wird, als in der Mitte. (LChS. [21/4.*]; ChN. **65**. 248.) BODL.

Maurice Prud'homme, *Umwandlung der Isomeren mit einfacher Kohlenstoffbindung.* Durch räumliche Konfiguration von Kohlenstofftetraedern unter Zuhilfenahme einer Wanderung der Radikale von einer Ecke zur anderen sucht sich der Vf. von der Umwandlung der Rechtsweinsäure in Traubensäure und inaktive Weinsäure u. von ähnlichen Umwandlungen Rechenschaft zu geben. (Mulh. 1892. 72—81. 25/11. 91.) BODLÄNDER.

De Forcrand, *Thermische Untersuchung der Phenolfunktion.* Die Bildungswärme bei der Rk.:

$$C_6H_5OH, \text{ Lsg.} + K, \text{ Lsg.} = H, \text{ Gas} + C_6H_5OK, \text{ Lsg.} \quad . \quad . \quad . \quad +51{,}57 \text{ Cal.}$$

hat BERTHELOT angegeben, und danach würde der Phenolwasserstoff etwa denselben Wert haben, wie ein Säurewasserstoff. Um eine erneute Bestimmung vorzunehmen, stellte der Vf. das Natrium- und das Kaliumsalz dar, durch Auflösen von Phenol einerseits, der Metalle andererseits in reinem A. vermischen der Lsgg. und Dest. bei 130° im Wasserstoffstrome. Es hinterblieben weifse, harte, krystallinische, zerfliefsliche MM. Durch Bestimmung der Lösungswärmen derselben u. der Neutralisationswärme von Phenol durch Natronlauge und Kalilauge ergab sich die Wärme bei der obigen Rk. zu +39,10 u. bei der Bildung des Kaliumphenolats +46,28. Der Wert für das Natriumphenolat ist das arithmetische Mittel für die Bildungswärmen der Natriumverbb. von Trimethylcarbinol und Essigsäure. (Cr. **114**. 1010—12. [2/5.*].) BODLÄNDER.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* 27. Abhandlung. **F. Stohmann** und **Cl. Kleber**, *Hydrierung geschlossener Ringe* (3. Mitteilung) *und die Konstitution der Camphersäure vom thermochemischen Standpunkte.* (Forts. zu **91**. I. 487 und **91**. II. 8.) Von den in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Verbb. wird die Darst. und die Bestimmung des Wärmewertes der mit einem * bezeichneten Körper im einzelnen beschrieben; die Wärmewerte der anderen Verbb. sind früheren Arbeiten entnommen.

Substanz	Zusammensetzung	Mol.-Gew.	Wärmewert bei konst. Dr. Cal.	Bildungswärme Cal.
Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	116	320,1	193,9
Fumarsäuredimethyl	$C_6H_8O_4$	144	664,7	175,3
Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	116	326,3	187,7
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118	356,8	226,2
Bernsteinsäuredimethyl	$C_6H_{10}O_4$	146	703,6	205,4

Substanz	Zusammensetzung	Mol.-Gew.	Wärmewert bei konst. Dr. Cal.	Bildungswärme Cal.
$\alpha\alpha$-Trimethylendicarbonsäure* . . .	$C_5H_6O_4$	130	483,2	193,8
$\alpha\beta$-Trimethylendicarbonsäure* . . .	$C_5H_6O_4$	130	484,1	192,9
$\alpha\alpha$—$\beta\beta$-Trimethylentetracarbonsäure*	$C_7H_8O_8$	218	483,0	382,0
$\alpha\alpha$—$\beta\beta$-Trimethylentetracarbonsäure-tetramethyl*	$C_{11}H_{14}O_8$	274	1170,4	346,6
Glutarsäure*	$C_5H_8O_4$	132	515,0	231,0
Methylendimalonsäuretetramethyl* .	$C_{11}H_{16}O_8$	276	1202,2	383,8
$\alpha\alpha$-Tetramethylendicarbonsäure* . .	$C_6H_8O_4$	144	642,4	197,6
$\alpha\beta$-Tetramethylendicarbonsäure* . .	$C_6H_8O_4$	144	642,5	197,5
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	668,9	240,1
$\alpha\beta$-Pentamethylendicarbonsäure* . .	$C_7H_{10}O_4$	158	776,0	227,0
Pimelinsäure*	$C_7H_{12}O_4$	160	828,9	243,1
cis-Hexahydroterephtalsäure . . .	$C_8H_{12}O_4$	172	928,6	237,4
fum-Hexahydroterephtalsäure . . .	$C_8H_{12}O_4$	172	929,5	236,5
Korksäure*	$C_8H_{14}O_4$	174	983,7	251,3
Camphersäure	$C_{10}H_{16}O_4$	200	1244,3	247,7

Aus den Zahlen ergiebt sich, dafs zur Schliefsung des Tetramethylenringes der gröfste Energieaufwand erforderlich ist; die Schliefsung des Di- u. Trimethylenringes erfordert einen nahezu ebenso grofsen Energieaufwand, während bei der Schliefsung des Penta- und Hexamethylenringes weit weniger Energie aufgewandt wird. Zu demselben Ergebnis führt die Vergleichung der bei Lösung der Ringbindung entstehenden Wärmetönungen.

Für die verschiedenen der Camphersäure zugeschriebenen Strukturformeln wurden die Wärmewerte berechnet und mit dem beobachteten verglichen. Die Annahme von KEKULÉ, dafs die Camphersäure eine offene Kette mit einer Äthylenbindung bilde, die von BALLO-BRÜHL, dafs sie ein Derivat der Tetramethylencarbonsäure sei, und die von FRIEDEL, wonach sie eine Ketooxycarbonsäure ist, führen zu Wärmewerten, die um 11,4, 24,6 und 12,8 Cal. gröfser sind, als der gefundene. Dagegen stimmen die berechneten Werte sehr nahe mit dem gefundenen überein, wenn man nach KACHLER, WREDEN, ARMSTRONG oder ODDO die Annahme macht, dafs die Camphersäure ein Derivat eines Hexamethylenringes ist. (Jpr. [2.] **45**. 475—99. Leipzig. April.) BODLÄNDER.

De Forcrand, *Thermische Untersuchungen über die basischen Alkoholate des Erythrits.* (An. [6.] **25**. 201—65. — C. **90**. I. 956. 987. **91**. I. 653. 746. 1053. **91**. II. 12.) ARENDT.

T. E. Thorpe, *Ein Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des Phänomens von Kohlenstaubexplosionen.* (Ztschr. f. Anorg. Chemie. I. 318—24; JCh. **61**. 414—20. — C. **92**. I. 775.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

W. Spring, *Die Bildung von Trithionat durch die Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von Sulfit und Thiosulfat.* COLEFAX giebt an (**92**. I. 372) durch Einw. von Jod auf ein Gemisch von Natriumsulfit und -thiosulfat kein Trithionat erhalten zu haben, und nimmt an, dafs dies mit den Angaben des Vfs. (1874) in Widerspruch stehe. Der Vf. hat aber nicht Natrium-, sondern Kaliumsalze zu seinen Versuchen

[illegible] da die Polythionate des Kaliums beständiger sind. Bei starker Kühlung [illegible] einer geringeren Menge Jod, als zur vollständigen Oxydation nötig [illegible] aber auch aus den Natriumsalzen eine kleine Menge Natriumtrithionat. [illegible] seiner früheren Auffassung nimmt der Vf. jetzt nicht an, dafs das Trithionat [illegible] der Gleichung:

$$Na_2S_4O_6 + Na_2SO_3 + J_2 = Na_2S_3O_6 + 2NaJ$$

[illegible] fand er, dafs Sulfite die Fähigkeit besitzen, Tetrathionate zu Tri- [illegible] und schreibt dieser sekundären Rk. das Auftreten des Tri- [illegible] 21 4.°]; ChN. **65**. 247.) BODLÄNDER.

Richard Threlfall, *Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmo-* [illegible] der Versuch gemacht, ob die Dissociation des Joddampfes in [illegible] solcher Körper, die im flüssigen Zustande als Lösungsmittel für [illegible] schon bei niederer Temperatur als 600° beginnt. Die Versuche im Äther- [illegible] dafs die Dissociation des Joddampfes dadurch nicht bei niederer [illegible] herbeigeführt wird; es findet aber eine chemische Einw. der Dämpfe auf [illegible] unter Absorption von Jod statt. (Vgl. J. TRAUBE **91**. I. 692. Ref.) Der [illegible] von Chlf. wird durch Joddampf nicht angegriffen, und die Dissociationstem- [illegible] desselben wird nicht herabgesetzt. Dasselbe ergab sich aus einer Dampf- [illegible] bestimmung von Jod in einer Wasserstoffatmosphäre. Entgegen den Angaben von THOMSEN (**87**. 769) fand der Vf., dafs durch Induktionsfunken der Joddampf [illegible] dissociiert wird. (Ztsch. f. Anorg. Ch. **1**. 277—84. München. Labor. d. Akad. d. Wissensch. 21/5.) BODLÄNDER.

C. Montemartini, *Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle.* Vf. hat seine Verss. fortgesetzt (vgl. **92**. I. 689), bei denen er die Prodd. bestimmt (NH_3.NO.N_2O. N_2O_3) die bei der Einw. von Salpetersäure auf gewisse Metalle, Cd, Fe, Ni, Co, [illegible] werden, bezw. sich bilden. Bei dem Kadmium ist wie bei dem Zink die Bildung von Ammoniak bei der Rk. von der Konzentration der Salpetersäure abhängig und erreicht ihr Maximum bei der Konzentration von 27,5%. (Die anderen Konzentrationen waren 1,95 und 47,0%.) Bei dem Eisen hat das Ammoniak ein Maximum bei Anwendung einer Säure von ca. 1% und sinkt von da an wieder. Höhere Konzentrationen der Säure als 52% konnten nicht angewandt werden, weil dann die Beobachtungen durch Passivitätserscheinungen gestört werden. Auch bei Einw. von Salpetersäure auf Co und Ni entstehen schon in verd. Lagg. beträchtliche Ammoniakmengen. Aus allen Verss. mit den genannten vier Metallen zieht Vf. den Schlufs, dafs die Entwickelung von Ammoniak nicht nur auf verd. Salpetersäurelsgg. beschränkt ist. Das entstehende Stickstoffdioxyd ist immer sekundären Ursprungs, mit dem Unterschiede, dafs es bei Cd, Ni und Co nur aus der Zers. der salpetrigen Säure abstammt, während es beim Eisen aufserdem noch durch die Oxydation des Ferrosalzes durch die Salpetersäure hervorgerufen wird. Unter den gasförmigen Prodd. der Rk. waltet N_2O vor, das bei Co noch von einer relativ grofsen Menge von N begleitet ist. Um nun zu finden, ob die Reduktionsprodd. der Salpetersäure aus der direkten Oxydation des Metalles durch die Säure oder von der Einw. des nascierenden Wasserstoffs auf die Salpetersäure abstammen, der von dem Metall aus der Säure verdrängt wird, berechnet Vf. nach bekannten Gleichungen, wie viel H nötig ist, um die Mengen von Reduktionsprodd. zu liefern, die bei Einw. von 1 g Metall (Cd, Fe, Ni oder Co) auf Salpetersäure von 27,5% nach dem Versuchsergebnis geliefert werden. Mit dieser H-Menge vergleicht dann Vf. diejenige H-Menge, die ein Gramm Metall liefern kann, wenn es den H der Säure glatt verdrängte. Dieser Vergleich lehrt nun, dafs bei Cd, Fe und Ni mehr H entwickelt werden würde, als zur Bildung der beobachteten Mengen der Reduktionsprodd. erforderlich ist, das sich

das aber bei dem Co umgekehrt verhält. Es ist daher nur logisch, die Hypothese der Reduktion durch den entwickelten H auch für die anderen Metalle zu verwerfen, und man muſs schlieſsen, daſs die Salpetersäure zum Unterschiede von anderen gewöhnlichen Säuren oxydierend wirkt, und daſs W. sich mit an der Rk. beteiligt. (Gz. **22**. I. 250—64. März. Turin.) SACHSSE.

Delépine, *Alkoholische Ammoniaklösungen*. Über die Löslichkeit des NH_3 in A. scheinen zahlenmäſsige Angaben bisher nicht vorzuliegen. In der folgenden Tabelle faſst Vf. Unterss. zusammen, welche er mit absol., 96-, 90-, 80-, 70-, 60- u. 50%ig. A. bei Temperaturen von 0°, 10°, 20° und 30° angestellt hat. Die Tabelle giebt für jede Temperatur Gewichtsprozente NH_3 für 1 l der bei 760 mm Druck gesättigten Lsg., ferner die D. dieser Lsgg. und den Löslichkeitskoeffizienten an.

Stärke des A.		100%	96%	90%	80%	70%	60%	50%
0°	NH_3-Gew. pro Liter	130,5	146	173	206,5	—	246	304,5
	D.	0,782	0,783	0,800	0,808	—	0,830	0,835
	Löslichkeitskoeffizienten	209,5	245	302,5	390	—	504,5	677,7
10°	NH_3-Gew. pro Liter	108,5	120	137,5	167	—	198,25	227
	D.	0,787	0,803	0,794	0,800	—	0,831	0,850
	Löslichkeitskoeffizienten	164,3	186	234,4	288	—	373	438,6
20°	NH_3-Gew. pro Liter	75	97,5	102	119.75	137,5	152,5	182,7
	D.	0,791	0,788	0,795	0,821	0,829	0,842	0,869
	Löslichkeitskoeffizienten	106,6	147,8	158,3	190,5	223	260,8	338,2
30°	NH_3-Gew. pro Liter	51,5	74	77	81,75	100,3	129,5	152
	D.	0,798	0,791	0,796	0.826	—	0,846	0,883
	Löslichkeitskoeffizienten	97	106,7	114	121,6	—	211,6	252

Methylalkohol löst auch enorme Mengen NH_3. Ein gereinigtes Handelsprod. mit weniger als 3% Aceton löste bei 0° 40% von seinem Gewicht an NH_3. Bei 0° war das Gewicht des NH_3 pro Liter 218, die D. 0,770 und der Löslichkeitskoeffizient 425. (JPCh. [5.] **25**. 496—97. 15/5.) HEFELMANN.

G. Tammann, *Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate*. Der Vf. hat die (**90**. II. 641) begonnenen Unterss. über die Konstitution der Metaphosphate fortgesetzt. Die Trimetaphosphate von FLEITMANN und HENNEBERG sind, wie auch durch die Bestimmung des Krystallwassers wahrscheinlich gemacht wird, eigentlich *Dimetaphosphate*, während die von FLEITMANN mit letzterem Namen bezeichneten Verbb. *Trimetaphosphate* sind. In dem zerflossenen Phosphorsäureanhydrid und in der festen aus Orthophosphorsäure erhaltenen Metaphosphorsäure existieren Säuren, die neutral reagierende Kalium-, Ammonium- und Natriumsalze geben; die Salze aus Säuren von beiderlei Herstellung sind identisch.

Das GRAHAM'sche ll. Natriummetaphosphat ist kein einheitlicher Körper; gieſst man eine Lsg. desselben in überschüssige Silbernitratlsg., so entsteht ein krystallinisches Salz mit 57,71% Silber und nur einer Spur Na. Daneben scheidet sich eine terpentinartige, schwere Fl. aus, die bei Behandlung mit Silbernitratlsg. zu einer festen Masse der Zus. $Ag_6Na(PO_3)_6$ erstarrt. Aus dem krystallinischen Silbersalz entsteht das *Natriumhexametaphosphat* $6Na(PO_3)_6$.

Fügt man zu dem schwer l. Kalimetaphosphat, welches durch Schm. des sauren Orthophosphats entsteht, die äquivalente Menge einer Silbernitratlsg., so bildet sich ohne Veränderung der äuſseren Form der Krystalle ein Silbersalz der Formel $Ag_4K_2(PO_3)_6H_2O$ und bei analoger Behandlung mit Strontiumchlorid das Salz $3(Sr_2K_2[PO_3]_6) + 4H_2O$. Beide Salze setzen sich mit Chlornatrium, resp. Natriumsulfat, zu dem gallertartigen *Dikaliumtetranatriumhexametaphosphat* um. Ein Salz von ganz ähnlichem Verhalten entsteht durch Behandlung verschiedener Metallmetaphos-

phate mit Natriumsulfit. Aus dem Leitungsvermögen der Lsgg. beider Salze ergiebt sich, daſs in ihnen nicht sämtliche Alkalimetallatome als Ionen abspaltbar sind, sondern daſs sie Salze der Säure $2H.Na_4(PO_3)_6$ sind. Man muſs also annehmen, daſs auch *Alkalimetalle Bestandteile eines negativen Komplexes* sein können. Die Rkk. der Lsgg. der Salze deuten allerdings nicht darauf, daſs zwischen den Bindungen der sechs Atome Alkalimetall Unterschiede bestehen.

Beim langsamen Entwässern von Monolithiumorthophosphat entsteht ein krystallinisches, in W. unl. Lithiummetaphosphat, welches zu dem unl. Kaliummetaphosphat starke Analogie zeigt. Es bildet bei Behandlung mit Lsgg. von Ammonium-, Kalium- und Natriumsalzen Körper der Formeln $Li(NH_4)_2(PO_3)_3 + 4H_2O$, $LiK_2(PO_3)_3 + 2H_2O$ und $LiNa_2(PO_3)_3 + 3H_2O$. Letzteres Salz stimmt in seinen Eigenschaften und in seinen Rkk. mit den oben beschriebenen Kalium- und Natriumsalzen der *Ditetranatriumhexametaphosphorsäure* überein. In Lsgg. von Bariumchlorid und Silbernitrat gegossen, giebt das Lithiumsalz und das oben beschriebene Kaliumsalz identische Salze der Formeln $Ba(PO_3)_2 + 4H_2O$ und $2AgPO_3 + H_2O$. Bei Behandlung des unl. Lithiummetaphosphats mit Lsgg. von Salzen der alkalischen Erden u. der Schwermetalle fand kein erheblicher Austausch von Lithium gegen andere Metalle statt.

Bei Erhitzung des Ammoniumdimetaphosphats von FLEITMANN auf 200—250° findet eine molekulare Umwandlung statt, und es entsteht ein schwer l. Ammoniummetaphosphat der Formel $(NH_4)_{10}(PO_3)_{10}$. Dasselbe giebt mit $SrCl_2$, $MnSO_4$, PbN_2O_6 und $AgNO_3$ Niederschläge der Zusammensetzung $Sr_5(PO_3)_{10} + 13H_2O$, $Mn_5(PO_3)_{10} + 12H_2O$, $Pb_5(PO_3)_{10} + 6H_2O$ und $Ag_{10}(PO_3)_{10} + 8H_2O$. Der Wassergehalt charakterisiert diese Salze als Abkömmlinge der *Dekametaphosphorsäure*, und diese Konstitution wird durch die Zus. des bei der Einw. von Kalilauge auf das Ammonsalz entstehenden Salzes $K_5NH_4(PO_3)_{10} + 10H_2O$ bestätigt.

Kocht man das schwer l. Dekametaphosphat mit W., so löst es sich, scheidet sich aber beim Erkalten nicht wieder aus, sondern erleidet eine Umwandlung in *Ammoniumpentametaphosphat*. Aus der Lsg. desselben fallen auf Zus. von KBr, NaBr und LiCl Salze der Zus. $NH_4K_4(PO_3)_5 + 6H_2O$, $NH_4Na_4(PO_3)_5$ und $NH_4Li_4(PO_3)_5$, deren Beschaffenheit und Rkk. sehr ähnlich sind, und welche nach ihrem Leitungsvermögen als Salze einbasischer Säuren $HK_4(PO_3)_5$, $HNa_4(PO_3)_5$ u. $HLi_4(PO_3)_5$ aufgefaſst werden können. Aus dem unl. Ammoniummetaphosphat werden durch Behandlung mit Silbernitrat und Umsetzung mit Alkalihaloiden zwei Reihen von l. Metaphosphaten unbekannter Konstitution gewonnen, von deren einer das krystallisierende Kaliumsalz die Formel $KPO_3.3H_2O$, das Silbersalz die Formel $2AgPO_3.H_2O$, und von deren anderer das krystallisierende Kaliumsalz die Formel $3(KPO_3).2H_2O$, das krystallisierende Natriumsalz die Formel $NaPO_3.H_2O$ und das Silbersalz die Formel $AgPO_3$ besitzt.

Bei der Darstellung des Natriumtrimetaphosphats bildet sich in wechselnder Menge das von MADDRELL dargestellte *unl. Natriummetaphosphat*, welches bei Behandlung mit Lösungen von Salzen Natrium nur zum Teil gegen andere Metalle austauscht. Ein zweites *unlösliches Natriummetaphosphat* entsteht durch langsame Entwässerung von saurem Natriumorthophosphat, bis es zu einer harten porzellanartigen M. erstarrt. Bei Extraktion derselben mit W. bleibt ein Natriummetaphosphat als in W. unl. Krystallpulver zurück, das bei Behandlung mit Salzlsgg. Prodd. giebt, die von denen, welche aus MADDRELL's Salz entstehen, verschieden sind.

Beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle eines Salzes eines zweiatomigen Metalls mit Natriumammoniumorthophosphat entstehen aus den Sulfaten von Mg, Mn, Co, Ni und Zn reguläre Krystalle der Zus. $Mg_3Na_2(PO_3)_8$, $Mn_3Na_2(PO_3)_8$, $Co_3Na_2(PO_3)_8$, $Ni_3Na_2(PO_3)_8$ und $Zn_3Na_2(PO_3)_8$, welche also als *Oktometaphosphate* anzusprechen sind, während unter den gleichen Bedingungen aus Bariumchlorid,

Bleinitrat und Kupfersulfat Pyrophosphate der Zus. $Ba_4Na_4(P_2O_7)_3$, $PbNa_2P_2O_7$ und $Cu_2P_2O_7$ entstehen. Die Oktometaphosphate sind die am wenigsten reaktionsfähigen Metaphosphate; sie werden durch Schwefelalkalien kaum oberflächlich angegriffen, sind unl. in Säuren und werden nur von konz. H_2SO_4 aufgeschlossen. Die Pyrophosphate sind in k. HCl und HNO_3 ll., und die Pb- und Cu-Verbb. werden durch Schwefelnatriumlsg. in Natriumpyrophosphat übergeführt. Ein *Tetrakaidekametaphosphat* $Mg_6Na_2(PO_3)_{14}$ entsteht nach GREGORY unter ähnlichen Bedingungen bei Ggw. von weniger Natrium in der Schmelze. (Jpr. [2.] **45**. 417—79. Dorpat. Februar.) BODLÄNDER.

P. Schützenberger, *Carbosiliciumverbindungen.* Vf. hat früher (**81**. 520) gemeinsam mit COLSON verschiedene solche Verbb. erhalten, die zum Teil aufser Si und C noch O oder N enthielten. Auf einem gegen früher verschiedenen Wege ist es ihm gelungen, jetzt eine einfache Verbb. SiC zu erhalten. Man bringt in einen kleinen Tiegel von Retortenkohle mit gut schliefsendem Deckel 1 Teil krystallisiertes, pulverisiertes Silicium u. 2 Teile Kieselsäure oder auch gleiche Teile. Die SiO_2 nimmt an der Rk. keinen Anteil und hat nur den Zweck, das Si zu verteilen, so dafs das einwirkende Gas besser zutreten kann und eine Zusammenballung der M. vermieden wird. Man setzt den Tiegel in einen zweiten Tiegel aus feuerfestem Thone u. umgiebt ihn mit Rufs. Der zweite Tiegel wird nochmals in einen dritten gröfseren gesetzt und ebenfalls mit Rufs eingepackt. Unter diesen Bedingungen kann man das ganze System mehrere Stunden auf lebhafte Rotglut erhitzen, ohne dafs der innerste Tiegel aus Retortenkohle durch oxydierte Gase angegriffen wird. Nach wenigen Stunden hat sich das Gemisch in diesem Tiegel in eine zerreibliche M. verwandelt, die sich leicht von den unangegriffenen Tiegelwandungen ablösen läfst. Sd. Kalilauge entwickelt damit keinen Wasserstoff, so dafs also kein Si mehr vorhanden ist. Durch Kochen mit mäfsig konz. HF l. man die SiO_2 und etwas Siliciumnitrür, ohne Entwickelung von H. Die Zus. des Nitrürs mufs demnach der Formel N_4Si_3 entsprechen. Für die Zus. des halbgrünlichen Carbosiliciums, das nach der Behandlung mit HF zurückbleibt, berechnet Vf. die Formel SiC. (Cr. **114**. 1089—93. [16/5.*].) SACHSSE.

Julius Stoklasa, *Studien über das Monomagnesiumphosphat.* Magnesia wurde mit reiner konz. Phosphorsäure von D. 1,4 in geringem Überschufs auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich eine krystallinische M. abzuscheiden anfing; es wurde Ä. zugefügt und die M. so lange damit gewaschen, bis das Filtrat keine Phosphorsäure mehr enthielt. Der Rückstand hat die Zus. $MgH_4P_2O_8 + 2H_2O$, ist nicht hygroskopisch und l. sich klar ohne Zers. in W., während Monocalciumphosphat nach den Verss. des Vfs. sich in Dicalciumphosphat und Phosphorsäure zersetzt. (**90**. II. 761.) (Ztschr. f. Anorg. Ch. **1**. 307—12. 21/5.) BODLÄNDER.

E. Field, *Chromsäure.* (JCh. **61**. 405—8. — C. **92**. I. 696.) ARENDT.

G. Marchetti, *Kryoskopisches Verhalten der wässerigen Lösungen des violetten und grünen Chromchlorids.* Vf. hat beide Chloride nach der Methode von RECOURA (**87**. 215) in vollkommener Reinheit dargestellt. Ihre Zus. entspricht der Formel $Cr_2Cl_6.12H_2O$. Von beiden Chloriden wurden wss. Lagg. von verschiedener Konzentration bereitet und nach der Methode von BECKMANN der Gefrierpunkt bestimmt. Die Koeffizienten der Erniedrigung sind für die beiden Chloride nicht gleich, und zwar ist der des violetten Chlorids beträchtlich höher, als der des grünen Chlorids. Die starke molekulare Erniedrigung der beiden Chloride weist auf eine elektrolytische Dissociation oder auf eine zers. Wirkung des W. hin. Nimmt man das erste an, so läfst sich voraussehen, dafs die molekulare Erniedrigung des violetten Chlorids gröfser sein mufs, als die des grünen, weil aus dem violetten Chlorid alles Chlor mit Silbernitrat gefällt wird, aus dem grünen Chlorid nur $^2/_3$ des Chlors. Bildet man die Differenz zwischen den molekularen Erniedrigungen der beiden Chloride für fast

gleiche Konzentrationen, so findet man ungefähr, für die vom Vf. angenommene Formel, den Wert der beiden Chlorionen, die einem Drittel des ganzen Chlors entsprechen. Nimmt man hydrolytische Dissociation an, so muſs das violette Chlorid einen Koeffizienten der Erniedrigung haben, der ungefähr dem entspricht, den andere Chloride von derselben Formel, z. B. Eisenchlorid, haben. Von dem Eisenchlorid ist der Koeffizient 0,356 bekannt, der sich dem des violetten Chlorids (für die Konzentrationen von 1,04—2,96) nähert, wenn man nur berücksichtigt, daſs Fe = 56 und Cr = 52,5. Der für die Formel Fe_2Cl_6 berechnete Erniedrigungskoeffizient ist aber sechsmal kleiner, nämlich 0,0584, und SABANEJEFF hat auch diese Zahl bei der Bestimmung des Gefrierpunktes von Lsgg. von kolloidalem Eisenhydroxyd, die bekannte Mengen von Eisenchlorid enthielten, gefunden, wenn man auf dieses allein die ganze beobachtete Erniedrigung bezieht. Aus diesen Verss. schlieſst SABANEJEFF, daſs das Eisenchlorid ein anomales kryoskopisches Verhalten in W. hat, weil es in HCl und Eisenhydroxyd dissociiert ist. Die Ggw. des letzteren, die die Dissociation verhindert, bewirkt, daſs normale Werte erhalten werden. Läſst man auch für die Chromchloride eine solche Dissociation gelten, so läſst sich voraussehen, daſs das durch Silber nicht fällbare Chlor des grünen Chlorids nicht mit derselben Leichtigkeit, wie das fällbare Chlor, auf den Wasserstoff des W. reagierte, und daſs daher die Zahl der Moleküle, die die Erniedrigung hervorrufen, kleiner ist, als bei dem violetten Chlorid. (RAL. [5]. **1**. 215—17. [3/4.*].) SACHSSE.

Guntz, *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen* (vgl. **92**. I. 374). Verschiedene Forscher haben sich bereits mit diesem Gegenstande beschäftigt, unter anderen hat DEVILLE beobachtet, daſs beim Erhitzen von Eisen in CO dieses an den wärmsten Stellen unverändert bleibt, während an den weniger erhitzten Punkten sich Kohlenstoff abscheidet. Die Ursachen der Rk. zwischen Fe und CO sind sehr einfach. CO wird von Eisen zers., weil seine Bildungswärme geringer ist, als die des Eisenoxyduls. Man hat:

$$Fe + CO = FeO + C \qquad + 20{,}1 \text{ Cal.}$$

Die bei dieser Rk. entwickelte Wärme nimmt mit der Temperatur ab, bis sie Null und bei hoher Temperatur selbst negativ wird, woraus sich der Vers. von DEVILLE erklärt. Man kann beide Rkk., die Reduktion des CO durch Fe und die Reduktion des FeO durch CO, getrennt halten, wenn man besonders aktives Eisen anwendet, wie man es aus Eisenamalgam durch Destillation desselben in Vakuum erhält. Läſst man über solches Eisen bei gewöhnlicher Temperatur CO hinweggehen, so erhält man ein an Eisencarbonyl sehr reiches Gas. Erhitzt man auf 150—160°, so wird ein Teil des Gases absorbiert, und es bildet sich FeO und C, erhitzt man dagegen rasch auf 300°, so mischt sich dem CO auch CO_2 bei, die aus der partiellen Reduktion des anfangs gebildeten FeO abstammt. Diese Rkk. sind auch metallurgisch interessant. Sie erklären, warum in einer gewissen Zone des Hochofens das schwammige Eisen beim Zusammentreffen mit CO sich oxydiert und C abscheidet, warum in einer anderen Zone dieses Eisenoxyd durch CO reduziert wird und CO_2 liefert, und warum endlich in der heiſsesten Zone das Eisen sich mit dem fein verteilten Kohlenstoff leicht carburiert. (BPar. [3] **7**. 278—81. 20/5.) SACHSSE.

Guntz, *Vorkommen von Eisencarbonyl im Leuchtgase.* In Nancy hat man an Leuchtgascylindern oder überhaupt an Gegenständen, die lange mit der Flamme in in Berührung gestanden haben, den Absatz von erst weiſsen Flecken beobachtet, die nach und nach rot wurden und der Analyse zufolge aus Eisenoxyd bestanden. Das Gas muſs also eine flüchtige Eisenverb. enthalten, die nur Eisencarbonyl sein kann. Gelegenheit zur Bildung dieser Verb. ist durch die LAMMING'sche M. gegeben, die man jetzt an manchen Orten regeneriert, d. h. von ihrem überschüssigen Schwefel

befreit durch Zusatz von Eisendrehspänen. Da das Gas CO enthält, so sind damit die Bedingungen zur Bildung von Eisencarbonyl gegeben. (BPar. [3] **7**. 281—82. 20/5. SACHSSE.

Clemente Montemartini, *Einwirkung von Salpetersäure auf Zink.* (Gz. **22**. I. 277—343. 30/4. — C. **92**. I. 689; **92**. II. 30.) SACHSSE.

Gunts, *Eigenschaften des Mangans.* Eine vorläufige Mitteilung über diese Arbeit findet sich schon **92**. I. 374. Vf. stellt das Mangan aus seinem Amalgame dar. Um dieses zu erhalten, elektrolysiert man eine konz. Lsg. von Manganchlorid, indem man als negativen Pol Quecksilber benutzt. Nimmt man einen möglichst intensiven Strom von 15—20 Ampère, so muſs man fortwährend mit einem Schlangenrohre, das von k. W. durchströmt wird, kühlen, anderenfalls kommt die Fl. zum Sieden, u. die Ausbeute wird schlecht. Nach einigen Stunden gieſst man die Lsg. ab, wäscht das Quecksilber mit k. W. und trocknet auf Filtrierpapier. Hat man 400—500 g Hg genommen, so wird das Amalgam fest. Man drückt es zuerst in einem Beutel von Gemsleder aus, dann in einer starken Presse zwischen doppeltem Filtrierpapier und hat dann ein festes und an Mangan sehr reiches Amalgam, das sich leicht in Stücke schlagen läſst. Die Destillation wird im luftverdünnten Raume bei 2—3 cm Druck vorgenommen, das zurückbleibende Mn läſst man im Vakuum oder im H-Strome erkalten, es ist pyrophorisch. Es folgt nun in der vorliegenden Quelle die Beschreibung des Verhaltens des Mn gegen CO, derentwegen auf das eingangs erwähnte Citat verwiesen wird. Bei der Rk. $Mn + CO = MnO + C$ entwickeln sich 33,3 Cal. Aus dem Reaktionsprod. läſst sich das MnO durch verd. Säuren ausziehen, wobei sich auch etwas H entwickelt, abstammend von unverändertem Mn, der möglicherweise auch etwas Manganwasserstoff enthält. Bei stark geglühtem Mn oder geschmolzenem Mn ist die Rk. gegen CO sehr schwach. Auch die Eisenmangane des Handels wirken auf CO nur sehr langsam.

Im CO_2-Strome brennt das Mn noch viel lebhafter als im CO-Strome:

$$2\ Mn + CO_2 = 2\ MnO + C \qquad + 46{,}3\ Cal.$$

Beide Rkk. erklären, warum das MnO durch CO nicht reduzierbar ist. Wie soll man aber die Darstellung des Mn nach DEVILLE: $MnO + C = Mn + CO$ erklären? Hier sind zwei Hypothesen möglich. Nach der ersten nimmt infolge der Veränderung der spez. Wärme und infolge molekularer Änderungen des Mangans, seines Oxyds und des Kohlenstoffs die bei der Rk. des Mn auf CO entwickelte Wärme regelmäſsig ab und kehrt ihr Vorzeichen in der Weiſsglut endlich um, so daſs auch die Rk. sich umkehren muſs. Nach der anderen, weniger wahrscheinlichen Hypothese müſste man bei hohen Temperaturen eine Dissociation des MnO annehmen, dessen O sich mit dem C verbände.

Das pyrophorische Mn brennt auch beim Erhitzen im SO_2-Strome:

$$3\ Mn + SO_2 = MnS + 2MnO \qquad + 82{,}4\ Cal.$$

In NO_2 entzündet sich pyrophorisches Mn von selbst, nicht pyrophorisches Metall muſs schwach erhitzt werden, Borchloriddämpfe werden von pyrophorischem Mn bei schwachem Erhitzen unter Feuererscheinung absorbiert, wobei sich Manganchlorid und Bor bilden. (BPar. [3] **7**. 275—78. 20/5.) SACHSSE.

H. Schjerning, *Beiträge zur Chemie des Mangans.* Trägt man so viel Manganiorthophosphat in geschmolzene und auf 220—230° erwärmte Orthophosphorsäure ein, als sich darin leicht l., gieſst vom ungelösten ab und erwärmt noch 6—8 Stunden auf 230°, so entsteht ein pensée farbenes krystallinisches Salz der Formel $Mn^{III}HP_2O_7$. Ein diesem sauren Phosphat entsprechendes Kaliummanganipyrophosphat, $Mn^{III}KP_2O_7$, entsteht bei Eintragung der Schmelze in Salpeter. Wird die Schmelze von Mangani-

orthophosphat in Orthophosphorsäure längere Zeit auf 350° erwärmt, so entsteht ein rotes, krystallinisches Manganimetaphosphat, $Mn^{III}(PO_3)_3$.

Durch Zusatz von Chromoxyd und kohlensaurem Kali zu Orthophosphorsäure, die auf 230° erwärmt ist, erhält man das saure Kaliumchromipyrophosphat $Cr_2K_2H_4(P_2O_7)_3$, ein hellgrünes, krystallinisches, in W. unl. Salz. Ein neutrales Chromikaliumpyrophosphat wurde nicht gewonnen.

Beim Glühen eines Gemisches von normalem Manganiorthophosphat, Phosphorsalz und Orthophosphorsäure entsteht Natriummanganometaphosphat, $Mn^{II}Na(PO_3)_3$, ein farbloses, krystallinisches, in W. unl. Salz.

Permanganat wird durch Natriumsulfid, je nach den Mengeverhältnissen, zu Manganosulfid, Hyperoxydhydrat oder Oxydoxydul reduziert. (Jpr. [2] **45**. 515—30. Kopenhagen.) BODLÄNDER.

W. Pullinger, *Platintetrachlorid.* (JCh. **61**. 422—24; C. **92**. I. 696.) ARENDT.

W. A. Shenstone u. **C. R. Beck**, *Platinchlorür und seine Verwendung als Quelle für Chlor.* (JCh. **61**. 445—52; C. **92**. I. 880.) ARENDT.

E. A. Schneider, *Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers. Zweite Mitteilung* (vgl. **92**. I. 775. 881). Aus einer kolloidalen wss. Lsg. von Silber fällt auf Zusatz von HCl ein Teil des Silbers als metallisches Silber, ein anderer Teil als Chlorsilber, ein dritter als Silberchlorür. Eine Sauerstoffverb. des Silbers ist in der wss. Lsg. nicht vorhanden, und es kann daher die Entstehung von Chlorsilber nur unter Abscheidung von Wasserstoff von HCl erfolgen. Eine Ausscheidung von gasförmigem Wasserstoff wurde nicht beobachtet, wohl aber die Anwesenheit geringer Mengen auf dem Silber okkludierten Gases durch Bestimmung der Wasserstoffpolarisation vermittels einer Kompensationsmethode festgestellt. Der in der Lsg. absorbierte Luftsauerstoff verbindet sich mit einem Teile des entwickelten Wasserstoffes. Die Hauptmenge des Wasserstoffes wird aber zur Reduktion von Ferrisalzen verwandt, die in der Lsg. vorhanden sind. Quantitative Versuche ergaben, daſs die Menge des als Chlorid durch HCl ausgefällten Silbers mit der Menge der anwesenden Ferrisalze zunimmt, und daſs der Verbrauch von Wasserstoff durch die Okklusion und Oxydation durch Luftsauerstoff und durch die Ferrisalze dem bei der Bildung von AgCl aus Ag frei werdenden Wasserstoff entspricht. (B. **25**. 1440—48. Washington. Geolog. Survey. 16/4.) BODLÄNDER.

W. A. Shenstone, *Notiz über die Adhäsion von Quecksilber an Glas in Gegenwart von Halogenen.* (JCh. **61**. 452—53; C. **92**. I. 881.) ARENDT.

W. Hampe, *Der Einfluſs des Arsens, Antimons und Siliciums auf Dehnbarkeit, absolute Festigkeit und elektrische Leitungsfähigkeit des Kupfers.* Zur Darst. von *reinem Kupfer* für die Verss. wurde Altenauer Kupfervitriol in W. gel., mit so viel Kalilauge versetzt, daſs ein kleiner Nd. von Kupferhydroxyd erfolgte, und gekocht, wodurch Spuren von Wismutoxyd ausgefällt wurden, dann wurde die Lsg. mit HNO_3 versetzt und elektrolysiert, die Elektrolyse aber weit vor der Erschöpfung der Lsg. unterbrochen. Um mechanisch eingeschlossene Vitriollauge zu beseitigen, wurden die Stücke zerbrochen, mit W. ausgekocht, dann mit Kupferoxyd in einem Porzellanrohr im CO_2-Strom bis zur Kupferschmelztemperatur erhitzt und dann im Wasserstoffstrom geglüht. Das Kupfer war bis auf Spuren von Antimon völlig rein. *Arsen* wurde aus Ammoniummagnesiumarsenat, *Antimon* aus Brechweinstein gewonnen. *Cuprosilicium* wurde durch Zusammenschmelzen von Flufsspat, Kieselsäure, Kohle, Kupfer oder Kupferoxyd leicht in gröſseren Mengen gewonnen. Beim Schmelzen von Kieselsäure mit Flufsspat entsteht nach der Gleichung:

$$2CaF_2 + 3SiO_2 = SiF_4 + 2CaSiO_3.$$

Fluorsilicium. Besondere Verss. ergaben, daſs Kupfer auch bei höchsten Temperaturen für sich Fluorsilicium nicht zu zersetzen vermag. Bei Ggw. von Kohle aber entsteht reichlich Cuprosilicium unter Reduktion der Kieselsäure. Flufsspat befördert die Reduktion vermutlich deshalb, weil er die nicht reduzierte Kieselsäure zu einer Schlacke auflöst, in welcher das Siliciumkupfer zusammenschmelzen und sich zu einem Regulus vereinigen kann.

Durch Gieſsen des Kupfers, in welchem die einzelnen Beimengungen durch Eintauchen der in Kupferblech eingehüllten fremden Stoffe gel. waren in Formen, die aus Holzkohle und Kienruſs bereitet waren, wurden die für die Verss. nötigen Gufsstücke hergestellt. Beim Ausziehen der Legierungen zu Draht zeigte sich, daſs alle in der unten stehenden Tabelle aufgeführten Legierungen sich zu dem feinsten Drahte ausziehen lieſsen, welcher aus einem in Diamant gebohrten Ziehloch gewonnen werden konnte. Es ist dadurch aufs neue bewiesen, daſs selbst Gehalte von 0,808% Arsen und 0,529% Antimon die Zähigkeit und Dehnbarkeit des Kupfers nicht beeinflussen. Das Siliciumkupfer VI mit 0,526% Si hatte die Farbe des reinen Kupfers und lieſs sich ebenso vorzüglich ziehen, wie dieses. Das Siliciumkupfer VII mit 3,472% Si besitzt lichte Bronzefarbe, dichten, stark glänzenden Bruch und läuft an der Luft rötlich an. Es ist sehr zähe und hart und konnte bis zur Stärke von 0,2 mm nur unter fortwährendem Ausglühen nach jedem Zuge ausgezogen werden. Von 0,2 mm an lieſs sich der Draht, ohne geglüht zu werden, bis zur Feinheit von 0,0306 mm ausziehen.

Bezeichnung	Festigkeit pro qmm Querschnitt. kg	Widerstand eines Drahtes von 1 qmm Querschnitt u. 1 m Länge. Ohm	Relative Leitfähigkeit	Durchmesser der feinsten Drähte. mm	D. unkorr.
Reines Kupfer	34,6	0,01567 bei 0° C.	100	0,0306	8,9565
Leg. I mit 0,2161% As .	41,6	0,02567 „ 16,2 „	61,05	0,0306	8,944
Leg. II mit 0,351% As .	51,1	0,031239 „ 16,2 „	50,15	0,0306	8,947
Leg. III mit 0,808% As	48,89	0,052294 „ 16,2 „	29,96	0,0350	8,932
Leg. IV mit 0,260% Sb .	52	0,02302 „ 21 „	68,074	0,0306	8,948
Leg. V mit 0,529% Sb .	54,87	0,027735 „ 21 „	56,5	0,0306	8,946
Leg. VI mit 0,526% Si .	50	0,055746 „ 21 „	28,11	0,0306	8,870
Leg. VII mit 3,472% Si	95,3	0,23954 „ ? „	6,5	0,0306	8,471

Aufser den angegebenen enthielten die Legierungen nur sehr geringfügige Beimengungen von Eisen und Antimon; das Siliciumkupfer VII ist so fest wie der beste Stahl. (ChZ. **16**. 726—28. [25/5.].) BODLÄNDER.

Spencer B. Newbury, *Über die Kupfersulfite.* Durch die Einw. von SO_2 auf eine Leg. von Kupfersulfat in Ggw. von metallischem Kupfer entsteht das von RAMMELSBERG beschriebene Cuprocuprisulfit, $CuSO_3.Cu_2SO_3.2H_2O$, in roten Krystallen. Es gelingt nicht, das gesamte Cuprisulfat zu reduzieren, weil die frei werdende H_2SO_4 einen Gleichgewichtszustand herbeiführt. Durch Behandlung von Cuprihydroxyd mit wss. SO_2 unter starker Abkühlung erhält man eine grüne Leg., die von H_2SO_4 frei ist, also nur ein Cuprisulfit enthalten kann. Beim Erwärmen scheiden sich die roten Krystalle aus, und es bildet sich Schwefelsäure. Gieſst man die grüne Leg. des Cuprisulfits, aus der Krystalle desselben nicht erhalten werden konnten, in 90%ig. A., so scheidet sich ein Pulver von gelbroter Farbe ab, welches die Zus. eines basischen Cuprisulfits, $3CuO.2SO_2.1^1/_2H_2O$, besitzt. Beim Kochen des Körpers mit W., in welchem er wl. ist, zerfällt er in Cuprisulfat und Cuprosulfit und letzteres weiter in Kupferoxydul und SO_2. Dieselbe Zers. findet beim Erhitzen des trocknen basischen Salzes

auf 160° statt. Die Formel des basischen Cuprisulfits ist der des einen basischen Cupricarbonats, des Kupferlasurs, $3CuO.2CO_2.H_2O$, analog. (AmCh. **14**. 232—38; Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Francesco Mauro, *Fluoroxymolybdänsaure Salze*, *Kupferfluoroxymolybdat*, $MoO_2F_2.CuF_2.4H_2O$. Man l. 1 Mol. Molybdänsäureanhydrid und 1 Mol. CuO in HF auf. Die filtrierte und konzentrierte Lsg. scheidet nach einiger Zeit blaue Krystalle ab, die man aus verd. HF umkrystallisieren kann. Die Krystalle sind nach Messungen von SCACCHI monoklin. An trockener Luft sind sie unveränderlich, an feuchter Luft absorbieren sie W. und verwandeln sich in eine weiche M., die dann wieder trocken wird und ein amorphes himmelblaues Pulver darstellt. *Kupferfluoroxyhypomolybdat.* $MoOF_2.CuF_2.4H_2O$. Um diese Verb. darzustellen, läßt man in der Wärme in einer CO_2-Atmosphäre Kupferoxydul auf eine Lsg. von Molybdänsäure in HF einwirken, die vorher durch den elektrischen Strom reduziert worden ist. Es entsteht dabei freies Kupfer. Aus der filtrierten Lsg. scheiden sich über Schwefelsäure in einer CO_2-Atmosphäre rote, metallglänzende Krystalle ab, die einer neuen Substanz angehören, die später von dem Vf. untersucht werden wird. Gleichzeitig bilden sich blaue Krystalle, die denen des Fluoroxymolybdats ähnlich sind, sich aber von diesen dadurch unterscheiden, daß sie, wie alle Fluoroxyhypomolybdate, reduzierend wirken. Vf. wandte bei dieser Darstellung Kupferoxydul und nicht Kupferoxyd an, weil er ursprünglich das dem Oxydul entsprechende Salz darstellen wollte. Dasselbe bildet sich aber nicht, weil das Cu_2O bei Einw. von HF in Cu und CuO zerfällt. Man verwendet daher besser bei der Darstellung das Oxyd statt des Oxyduls. Das Hypomolybdat krystallisiert ebenfalls monoklin und sieht ganz wie das eingangs erwähnte Molybdat aus. An der Luft zerfließen die Krystalle, wobei Kupfer frei wird, dieselbe Zers. tritt auch mit W. ein. Ein dem Kupferoxydul entsprechendes Fluorür, das BERZELIUS erhalten haben will, existiert nicht, die Substanz, die man durch Einw. von HF auf Cu_2O erhält, besteht aus metallischem Kupfer, verunreinigt mit etwas Fluorid und CuO.

Zinkfluoroxyhypomolybdat, $MoOF_2.ZnF_2.6H_2O$. Man l. Molybdänsäureanhydrid in HF, reduziert mit dem elektrischen Strome, setzt Zinkoxyd hinzu und konzentriert die Lsg. Es setzen sich blaue, glasglänzende, durchscheinende Krystalle ab, die an der Luft zerfließen und rhomboedrisch sind. (RAL. [5]. **1**. 194—203. [3/4.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

L. H. Friedburg, *Darstellung von saurem Calciumtartrat.* Die beste Methode zur Reinigung der Mutterlaugen von der Darstellung der Weinsäure besteht in der Umwandlung der Säure, nach Entfernung der meisten Schwefelsäure, in saures Calciumtartrat. Aus der Lsg. kann dann das feste Salz gewonnen werden, das als Backpulver Verwendung findet. (JAm. **13**. 144. April 1891.) SACHSSE.

L. H. Friedburg, *Alkyljodide.* Um Methyljodid zu erhalten, versuchte Vf. folgende Methoden. Eine Jodlösung in Methylalkohol wurde so lange mit H_2S behandelt, bis die Farbe vollständig verschwunden war. Neben Jodmethyl hatten sich auch schwefelhaltige Produkte gebildet, die man erst zu beseitigen lernen muß, ehe die Methode anwendbar ist. Eine Jodlösung in Methylalkohol wurde zweitens mit SO_2 behandelt. Auch hierbei bildete sich etwas Jodmethyl neben verschiedenen Äthern. (JAm. **13**. 144. April 1891.) SACHSSE.

Wyndham R. Dunstan und **T. S. Dymond**, *Die Existenz von zwei Acetaldoximen.* I. Mitteilung. Acetaldoxim, $CH_3CH:NOH$, schien bisher nur in einer Form, als Fl., zu existieren. Die Vff. haben aber nadelförmige Krystalle vom F. 46,5°

erhalten; die geschm. M. kann ohne Zers. auf 100—150° erwärmt werden, und K. bleibt unverändert bei 114,5°. Beim Abkühlen fängt die Krystallisation aber erst bei 12° an; läſst man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhöht sich der Erstarrungspunkt allmählich wieder auf 46,5°. Die bei 12° ausgeschiedenen Krystalle sind identisch mit der bei 46,5° schm. Substanz. Es scheint demnach, daſs Acetaldoxim in zwei isomeren oder polymeren Formen existiert. Die Substanz vom F. 46,5° bezeichnen die Vff. als α-, die bei gewöhnlicher Temperatur fl. Substanz als β-Acetaldoxim. Acetaldoxim kann leicht durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Aldehydammoniak erhalten werden. (JCh. **61**. 470—73; ChN. **65**. 246—47. [21/3.*].).

BODLÄNDER.

Giacomo Carrara, *Thioharnstoff*. Seit den Unterss. von HANTZSCH, TRAUMANN (**88**. 577) und anderen über die Kondensationsprodukte des Thioharnstoffs mit halogenisierten Ketonen oder Aldehyden genügt die Formel des Thioharnstoffs I. nicht mehr zur Erklärung der neuen Thatsachen, und man muſste daher noch die tautomere Formel II. annehmen. Vf. hat nun untersucht, ob der der tautomeren Form entsprechende Körper eine beständige isomere Verb. darstellt. Veranlaſst wurde Vf. hierzu durch die Thatsache, daſs bei der Darstellung des Thioharnstoffs aus Ammoniumsulfocyanat nach der Methode von REYNOLDS die Bildung von glänzenden Nadeln beobachtet wird, die nach Krystallform und F. von dem Thioharnstoff verschieden sind, und daher die vermutete isomere Verb. des Thioharnstoffs darstellen konnten. Bei näherer Unters. ergab sich indes, daſs die Krystallnadeln aus einer Verb. von Thioharnstoff und Ammoniumsulfocyanat zu gleichen Molekülen bestanden. (Gz. **22**. I. 343—46. 30/4. Padua.) SACHSSE.

I. II.

Emil A. Werner, *Chemie der Thioharnstoffe. Teil II. Vorläufige Mitteilung.* In seiner Mitteilung (**92**. I. 385) hat BERTRAM übersehen, daſs der Vf. früher (**90**. I. 715 u. 905) die Einw. von Benzylchlorid und Allylbromid auf Thioharnstoff und dessen Monophenyl- und symmetrische Diphenylderivate untersucht. Seitdem hat der Vf. die Einw. von Alkylhaloiden auf gewisse unsymmetrische disubstituierte und trisubstituierte Thioharnstoffderivate untersucht. Es wurden dargestellt *unsymmetrischer Diphenylthioharnstoff*, $CSN(C_6H_5)_2NH_2$, durch Umlagerung von Diphenylaminrhodanid, F. 198°; die Lsg. wird durch ammoniakalisches Silbernitrat sofort entschwefelt. Es entsteht dabei Diphenylcyanamid, $CN.N(C_6H_5)_2$, F. 73—74°, isomer mit dem Diphenylcyanamid von WEITH, F. 292°, und dem Hexaphenylmelamin von HOFMANN, $[CN.N(C_6H_5)_2]_3$, F. über 300°. Durch Einw. von Benzylchlorid auf unsymmetrischen Diphenylthioharnstoff wurde *Imidodiphenylthiocarbaminsäurebenzyläther*, F. 120°, dargestellt; die Konstitution desselben ist $C.N(C_6H_5)_2.NHS.CH_2.C_6H_5$. Aus Phenylthiocarbimid und Benzylanilin wurde *Benzylphenylthioharnstoff*, F. 103°, dargestellt; dessen alkoholische Lsg. wird durch ammoniakalisches Silbernitrat nicht entschwefelt, sondern giebt damit ein bei 23° schm. Silberderivat mit einem Atom Ag. Mit Benzylchlorid giebt es einen Carbaminsäureäther. Durch Umlagerung von rhodanwasserstoffsaurem Benzylanilin, F. 138°, entsteht *unsymmetrischer Phenylbenzylthioharnstoff*, F. 136,5°, dessen alkoh. Lsg. durch Silberlsg. leicht entschwefelt wird (LChS. [21/4.*]; ChN. **65**. 248—49.) BODLÄNDER.

J. M. Crafts, *Trennung der Xylole.* Um aus einem Rohxylol die Xylole zu trennen und quantitativ zu bestimmen, bringt man 10—20 g desselben mit $2^1/_2$ Tln. konz. Schwefelsäure in eine böhmische Röhre und miſst die Länge der von dem Xylol eingenommenen Schicht. Nachdem die Röhre geschlossen ist, erhitzt man eine Stunde lang auf ungefähr 120°, wobei man heftig umschüttelt. Dabei bleibt ein gesättigter KW-stoff als unl. Schicht auf der Oberfläche. Um dessen Menge messen

zu können, muſs man aber erst 3 oder 4 Teile eines Gemisches aus gleichen Teilen W. und HCl zusetzen, umschütteln u. eine Stunde stehen lassen, ohne vollständige Erkaltung, damit sich keine Krystalle absetzen. Man miſst nun und trennt den KW-stoff auf einem Scheidetrichter, bringt die saure Lsg. in die Röhre zurück und erhitzt nach Verschluſs derselben 20 Stunden auf 122°. Bei dieser Behandlung scheiden sich 97% des m-Xylols als Schicht ab, die gemessen wird. Die Sulfosäuren von p- und o-Xylol und Äthylbenzol zeigen bei 122° nur spurenhafte Zers., sie zers. sich erst, wenn man die Fl., von der man das m-Xylol getrennt hat, 20 Stdn. lang auf 175° erhitzt. Man l. nun die drei regenerierten KW-stoffe in drei Tln. Schwefelsäure und setzt zu der abgekühlten Lsg. ein Volum konz. HCl. Wenn das m-Xylol abgeschieden ist, so fällt nur die Sulfosäure des p-Xylols in Blättchen aus, die sich mit konz. HCl leicht vollständig auswaschen lassen, und die zur Gewichtsbestimmung des p-Xylols gewogen werden. Sie schm. bei 88° und haben die Zus. $(C_8H_9SO_3H)_2 + 3H_2O$, in den Sulfosäuren sind sie etwas löslich, weshalb ein Teil des p-Xylols mit dem o-Xylol vermischt bleibt.

Es bleibt nun das o-Xylol und Äthylbenzol zu trennen. Behandelt man die Xylole mit ihrem 20-fachen Gewichte Brom und etwas Jod, so erhält man ein in PAe. unl. Tetrabromid, während Äthylbenzol weniger bromierte und ll. Körper giebt. Die ersten Operationen bei dieser Trennungsmethode geben ein vorzügliches Mittel, um reines m- und p-Xylol darzustellen, und die Aufgabe, o-Xylol und Äthylbenzol durch Krystallisation ihrer Sulfosäuren darzustellen, wird augenscheinlich vereinfacht, wenn m-Xylol und ein groſser Teil des p-Xylols aus dem Rohprodukt entfernt sind. Für Operationen im Groſsen ist es vorzuziehen, im offenen Gefäſse zu arbeiten, indem man die m-Xylolsulfosäure durch Wasserdampf bei 122° zers. Nachdem man die Operation zweimal wiederholt hat, erhält man ein sehr reines Prod. Selbst das Prod. einer ersten Zers. krystallisiert bei —52°, statt bei —51°. Die Benzolsulfosäure giebt beim Erhitzen ihrer Lsg. in Schwefelsäure mit Wasserdampf kein Benzol. Sehr reines Toluol kann man bereiten, wenn man die Schwefelsäurelsg. mit Wasserdämpfen auf 160° erhitzt. Dieses Toluol krystallisiert bei —95° noch nicht. (Cr. **114**. 1110—13. [16/5.*].) SACHSSE.

Frédéric Reverdin und **Ch. de la Harpe**, *Darstellung des Dinitrophenols*, $C_6H_3(OH)^1(NO_2)^2(NO_2)^4$. Man erhitzt in einem im Ölbade auf 110° gehaltenen Ballon 400 g Schwefelsäure von 66° Bé., setzt 200 g Phenol zu und setzt dann das Erhitzen 5 Stdn. lang auf 130—140° fort. Das Reaktionsprod. wird dann in 600 ccm W. eingegossen, und dann setzt man so, daſs die Temperatur nicht 40—50° überschreitet, ein Gemisch von 800 g Salpetersäure von 36° Bé. u. 575 g W. oder 1,375 kg Salpetersäure, D. 1,2, hinzu und läſst 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man erhitzt dann nach und nach drei Tage lang auf dem Wasserbade, läſst erkalten und filtriert. Das Prod. setzt sich als krystallinischer Kuchen ab und besteht aus fast reinem Dinitrophenol. Man reinigt es vollständig, indem man es zweimal mit 2 l W. auskocht. Das Dinitrophenol 1.2.4 schm. bei 114° u. giebt durch Reduktion das Diamidophenol, $C_6H_3.OH.NH_2.NH_2$, dessen Salze schon von anderen Forschern beschrieben worden sind. Durch Oxydation der Substanz auf der Faser erhält man braune Farbstoffe, die der Seife und dem Lichte widerstehen. Auch durch Erhitzen des Diamidophenolchlorhydrats mit aromatischen Aminen erhält man Farbstoffe. In der Photographie läſst sich das Chlorhydrat als Entwickler verwenden, der allerdings auch nicht fehlerfrei ist, aber doch Beachtung verdient. (AGen. [3.] **27**. 541 bis 543. Mai.) SACHSSE.

James H. Stebbins jr., *Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydrochinon*. Als Entwickler für Trockenplatten in der Photographie hat Hydrochinon manche Vorzüge, jedoch auch gewisse Nachteile, die aus seiner beschränkten Löslichkeit in W.

fliefsen. Vf. hat daher Hydrochinon in die Monosulfosäure zu verwandeln gesucht, in der Hoffnung, damit ihre Löslichkeit zu vermehren, ohne ihren sonstigen guten Eigenschaften zu schaden. 20 g Schwefelsäure von 66° wurden mit 10 g Hydrochinon auf dem Wasserbade bis zur Lsg. desselben erhitzt, wobei zuletzt die ganze M. zu einem Kuchen erstarrte, der in W. gelöst und mit Calciumcarbonat neutralisiert wurde. Die Lsg. der Sulfosäure, die nach Abscheidung des Calciumsulfats blieb, färbte sich bei der Konzentration auf dem Wasserbade durch Oxydation dunkel. Selbst unter der Luftpumpe über Schwefelsäure trat Oxydation ein. Vf. setzte daher Na-Sulfit hinzu u. konzentrierte im Vakuum über Schwefelsäure. Bei diesem Zusatz schied sich Ca-Sulfat aus, das viel Farbstoff mit sich zu Boden riſs. Der Versuch ging zuletzt durch einen Zufall verloren, die dabei gewonnenen ungünstigen Erfahrungen bestimmten indes den Vf., bei dem zweiten Versuch auf das Ba-Salz hinzuarbeiten, das leichter krystallisiert und sich an der Luft nicht so schnell oxydiert. Die Formel des Ba-Salzes ist wahrscheinlich $[C_6H_3(OH)_2SO_3]Ba.H_2O$. Das Salz bildet in k. W. und verd. A. ll. sechsseitige, weiſse Prismen, deren wss. Lsg. auf Zusatz von Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung annimmt, die sofort schmutzig gelb wird. Das K-Salz erhält man aus diesem Ba-Salze durch Zers. mit der theoretischen Menge K_2CO_3, indem man die Lsg. dann möglichst rasch vor Luft geschützt eindampft oder die konzentrierte Lsg. mit dem 3—4-fachen Volum A. versetzt und dann unter der Luftpumpe eindampft. Die freie Säure $C_6H_3.HSO_3.(OH)_2$ erhält man durch genaue Zers. des Ba-Salzes mit Schwefelsäure, Ausschütteln des Filtrats mit Ä. und Verdampfung des Ä. Leichter noch erhält man die freie Säure rein, wenn man von dem ursprünglichen Prod. ausgeht, aus diesem auf porösen Platten und durch Abpressen zwischen Fliefspapier die überschüssige Schwefelsäure absaugt u. aus möglichst wenig A. unter der Luftpumpe krystallisieren läſst. Die freie Säure bildet lange, bräunliche, durchsichtige, rhombische Prismen, die Krystallalkohol enthalten, der über Schwefelsäure entweicht. Als Entwickler für Trockengelatineplatten scheint sich die Hydrochinonsulfosäure zu bewähren. (JAm. **13**. 155—59. Mai 1891.) Sachsse.

G. T. Moody, *Sulfonsäuren der Anisole.* I. Entgegen den Angaben von Kekulé und Opl und Lippmann entstehen aus Anisol und Phenetol nur p-Sulfonsäuren. Anisol vom K. 153° löst sich leicht in H_2SO_4 unter Wärmeentwickelung, die Sulfonierung wird aber erst durch Erwärmung auf 80° vollständig. Man erhielt sowohl in der Kälte, wie in der Wärme nur eine Sulfonsäure, deren Calciumsalz in schönen, langen Nadeln mit 4 Molekül Wasser krystallisiert. Das Sulfochlorid bildet hexagonale Tafeln vom F. 40,5°. Das Sulfonamid schm. bei 108°. Durch Sulfonierung von Anisol mit Chlorsulfonsäure in der Wärme oder in der Kälte entsteht nur dieselbe p-Sulfonsäure. Auch *Phenetol* läſst sich durch Sulfonierung mit H_2SO_4 oder Chlorsulfonsäure in der Wärme oder in der Kälte nur in die von Lippmann beschriebene p-Säure überführen. Deren Natriumsalz ist wasserfrei, das Sulfochlorid hat F. 39°, das Sulfonamid F. 150°. (LChS. [21/4.*]; ChN. **65**. 247.) Bodländer.

J. T. Carrick, *Über ein Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Cyanessigsäureäther: α-Cyanzimmtsäureäther.* Cyanessigäther und Benzaldehyd kondensieren sich am besten in alkoholischer Lsg. in Ggw. einer nur geringen Menge Natriumäthylat; die Ausbeute sinkt, wenn auf je 5 g der kondensierenden Körper mehr als 0,1 g Na angewandt wird. Der entstehende *α-Cyanzimmtsäureester* hat F. 50° und siedet bei 360° unter Zers. Er wird durch sehr verd. wss. Lsgg. von Ätzkali schon bei Zimmertemperatur in seine Komponenten gespalten, ist gegen h. W. u. Säuren sehr beständig, wird durch Brom oder nascierenden Wasserstoff nicht verändert und hat nach kryoskopischer Unters. die einfache Formel $C_{12}H_{11}NO_2$. Zur Verseifung wurde eine alkoh. Normalkalilsg. angewandt. Das Kalisalz der entstehenden *α-Cyanzimmtsäure*, $C_{10}H_8KNO_2$, wird durch Essigsäure in wss. Lsg. in das saure Salz

$C_{20}H_{18}KN_2O_4$ übergeführt, welches F. 240° hat; aus diesem entsteht durch Versetzen der wss. Lsg. mit HCl die bei 178° schm. freie Säure, deren Molekulargewicht nach kryoskopischer Untersuchung der Formel $C_{10}H_7NO_2$ entspricht. Die Lsg. des sauren Kaliumsalzes giebt mit Silbernitrat in alkoh. Lsg. das Silberkaliumsalz $C_{20}H_{12}KAgN_2O_4$. Ähnlich wie das Kaliumsalz geht auch das neutrale Ammonsalz durch Behandlung mit Essigsäure in ein bei 210° schm. saures Salz über. Das neutrale Bariumsalz enthält ein Mol. W. Das Bleisalz 4 Mol. W. Das Kupfersalz ist wasserfrei. Mit Anilin bildet die Säure nur ein neutrales Salz. Durch Behandlung des Esters mit alkoh. Ammoniak entsteht ein Doppelmolekül von 1 Mol. Amid der α-Cyanzimmtsäure mit 1 Mol. Ester, welches bei 168° schm. und in Chloroform unzers. in Lsg. geht, da es nach der Siedemethode das der Formel I entsprechende Molekulargewicht hat. Bei Behandlung des Esters mit alkoh. Methylamin entstehen zwei Isomere vom F. 157° und 180°, die eine analoge Zus. wie das Produkt der Einw. von alkoh. NH_3 haben. Bei der Einw. von wss. Ammoniak auf den Ester entsteht ein Gemenge von Verbb., das noch nicht getrennt werden konnte. (Jpr. [2.] **45**. 500—15. Leipzig. Oktober 1891.) BODLÄNDER.

I
$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5.CH{=}C{<}\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix} \\ C_6H_5.CH{=}C{<}\begin{matrix}CO.NH_2\\CH\end{matrix} \end{array}\right)$$

A. Claus und **Alb. Weil**, *Zur Kenntnis der Dibrombenzoësäuren.* Von den sechs Dibrombenzoësäuren, welche Vff. aus den entsprechenden Dibromanilinen darstellten, lagen über die (2-6)-Dibromsäure noch keine Angaben vor, während die Definitionen der übrigen zum Teil auch nicht sicher waren. 1. Di-o-dibrombenzoësäure, $C_6H_2(CO_2H)^1Br_2^{2.6}$, (F. 189°, farbl., glasglzd. Nadeln; l. in h. W., sll. in A., Ä., Chlf.), erhalten durch Nitrieren des (3-5)-Dibromanilins, resp. dessen Acetverb. (F. 215°, farbl. Nadeln), Entacetylieren des gewonnenen p-Nitro-di-m-dibromacetanilids (F. 270—271°, farbl., sechseckige Blättchen aus A.) mittels mäfsig konz. Schwefelsäure (bei 120—125°), Diazotieren des p-Nitro-di-m-dibromanilins, $C_6H_2(NO_2)^4Br_2^{5.5}(NH_2)^1$, (F. 186°, citronengelbe Nadeln aus A.), und zugleich Kochen mit A., Reduzieren des Di-o-dibromnitrobenzols, $C_6H_3Br_2^{2.6}(NO_2)^1$, Diazotieren des Di-o-dibromanilins (F. 81°, farbl. Nadeln aus A.) und schliefslich Verseifen des Nitrils (F. 151°, farbl. Nadeln) mit mäfsig konz. Schwefelsäure (bei 170°, Rohr). — Das Ba-Salz $(C_6H_3Br_2^{2.6}CO_2^1)_2$ Ba + $3H_2O$, krystallisiert in farbl. Nadeln. — 2. o-p-Dibrombenzoësäure, $C_6H_3Br_2^{2.4}(CO_2H)^1$, (F. 166,5°, farbl. Blättchen aus h. W.), erhalten aus (2-4)-Dibromanilin. (Die von NEVILLE und WINTHER gegebenen FF. sind 167—169°, 168—170°, 166 bis 168°). — Das Bariumsalz krystallisiert in farbl. Nadeln mit $3H_2O$ (sll. in W.) — 3. o-a.m-Dibrombenzoësäure, $C_6H_3.Br_2^{2.5}(CO_2H)^1$, (F. 153°, farbl. Nadeln) aus (2-5)-Dibromanilin (F. 51°). — Bariumsalz mit $1^1/_2$ H_2O (farbl. Blättchen aus 90%ig. A.). — 4. Di-m-dibrombenzoësäure, $C_6H_3Br_2^{3.5}(CO_2H)^1$, (F. 209°, farbl. glzd. Nadeln aus sd. W.), aus (3-5)-Dibromanilin über das (3-5)-Dibrombenzonitril (F. 89°, farbl. Nadeln aus A.). — Bariumsalz mit $4H_2O$ (farbl. Nadeln, l. in W.). — Die Unterss. über die Darst. der (2-3)- und der (3-4)-Dibrombenzoësäuren sind noch nicht beendigt. (A. **269**. 216—24. 9/5. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus und **Ludw. Beck**, *Nitrierung und Bromierung der p-Brom-o-toluylsäure.* In der o-Brom-p-toluylsäure und der p-Brom-o-toluylsäure sind die für die Substitution orientierten Punkte die gleichen, nämlich die beiden m-Stellen des Carboxyls, nur mit dem Unterschied, dafs die bestorientierte Stelle im einen Fall p-ständig zum Brom und o-ständig zum Methyl, im anderen Fall dagegen o-ständig zum Brom und p-ständig zum Methyl sich befindet. Dementsprechend liefert auch die letztere Säure bei der Nitrierung die beiden m-nitrierten Derivate, und zwar vorwiegend das a.m-Nitroderivat, während die Bromierung nur zu dem a.m-substituierten Derivat führt. Die dargestellten Verbb. sind: 1. a.m-Nitro-p-brom-o-toluylsäure, $C_6H_2(CO_2H)^1$

$(CH_3)^2Br^4(NO_2)^5$, (F. 199—200°, farbl. Nadeln aus A.; ll. in A., Ä., Chlf.; wl. in W., mit Wasserdämpfen nicht flüchtig); Salze derselben: a. K-Salz mit $1\,H_2O$, farbl., seideglzd. Nadeln; — b. Ba-Salz mit $4\,H_2O$, perlmutterglzd. Blättchen; — c. Mg-Salz mit $7\,H_2O$, farbl. Nadeln, zwl. in W. — 2. m-Nitro-p-brom-o-toluylsäure, $C_6H_2(CO_2H)^1(CH_3)^2(NO_2)^3Br^4$, (F. 220°, weiße Nädelchen, zl. in sd. W.; ll. in A., Ä., Chlf.; nicht flüchtig mit W.-Dämpfen), wird durch das in W. sll. Magnesiumsalz von der Säure l. getrennt. 3. o-Nitro-p-brom-o-toluylsäure, $C_6H_2(CO_2H)^1(CH_3)^2Br^4(NO_2)^5$, (F. 226°, weiße Nadeln aus verd. A. und Sublimation, ll. in sd. W., A., Ä., Chlf.), erhalten aus o-Nitro-p-brom-o-toluidin, (F. 144°, orangefarben), durch Diazotierung, Kochen des Nitrils, (F. 106—107°, gelbe Nadeln aus A.) mit Schwefelsäure (Konzentration 1:1) und Erhitzen (230—250°; 8—10 Std., Rohr) des gebildeten Amids (F. 235°, glasglzd. Nadeln), mit konz. Salzsäure. — 4. a.m-p-Dibrom-o-toluylsäure, $C_6H_2(CO_2H)^1(CH_3)^2Br_2^{4,6}$, (F. 210°, farbl. Nadeln, ll. in sd. W., A., Ä., Chlf.), aus p-Brom-o-toluylsäure mittels Brom und W. bei 120° (3 Std.). — 5. o-p-Dibrom-o-toluylsäure, $C_6H_2(CO_2H)^1(CH_3)^2Br_2^{4,6}$, (F. 157°, farbl. Nadeln, ll. in h. W., A., Ä., Chlf.), erhalten aus o-p-Dibrom-o-toluidin durch Überführen in das Nitril (F. 86°, farbl. Nadeln), Säureamid, (F. 198°, farbl. Nadeln) und Erhitzen des letzteren mit Salzsäure. (A. **269**. 207—16. 9/5. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. Helbing u. F. W. Passmore, *Über Salicylsäure.* Verff. unters. die Reinheit der künstlichen Salicylsäure und deren Salze aus der Fabrik von Dr. BYK in Berlin. Die Prüfungen geschahen nach dem von B. FISCHER empfohlenen Verf. der wiederholten Fällung und Rekrystallisation und Bestimmung der FF. der einzelnen Fraktionen. Während jedoch B. FISCHER zur Fraktionierung das Ca-Salz, DUNSTAN u. BLOCH Pb-Salze verwendeten, bedienten sich Vff. zu gleichem Zwecke der Ag-Salze. — 1. *Physiologisch reine, wasserfreie, kryst. Salicylsäure*, F. 156,86°. 25 g der Säure wurden aus der NaCl-Lg. mit $AgNO_3$ in vier Fraktionen gefällt u. die Säure mittels HCl abgeschieden u. aus h. W. umkrystallisiert. Aus allen Fraktionen wurde nach dem Trocknen bei 60° eine Säure vom F. 156,85° erhalten, d. h. physiologisch reine, von Spuren von Verunreinigungen freie Säure, die identisch mit der aus Gaultheriaöl hergestellten Säure ist. — 2. *Kryst. Salicylsäure*, F. 156,5—156,75°. Aus drei Fraktionen des Ag-Salzes wurden Säuren erhalten vom F. 156,86° (I), —156,84° (II) und 156,3° (III). Die dritte Fraktion, 7% der angewandten Säure, enthielt nur 0,56% Kresotinsäuren, entspr. 0,04% Kresotinsäurengehalt der ganzen Säure. Nach B. FISCHER drückt bekanntlich 1% Kresotinsäurengehalt den F. der Salicylsäure um 1° herab. — 3. *Gepulverte Salicylsäure.* Die beiden ersten Fraktionen ergaben Säure vom F. 156,85°, die dritte Säure vom F. 155,9°, entspr. einem Gehalte an Kresotinsäuren in der Fraktion von noch nicht 1% und von noch nicht 0,1% in der ganzen Probe. — 4. *Physiologisch reines Natriumsalicylat* lieferte aus drei Fraktionen Säuren mit den FF. 156,87°; 156,86° u. 156,87°, war also von absoluter Reinheit. — 5. *Kryst. Natriumsalicylat* ergab Säuren mit den FF. 156,85°; 156,85° u. 156,55°, so daß sich auch hier nur in der letzten Fraktion etwas Kresotinsäuren vorfanden. — Alle vorgenannten Proben, sowie eine sechste, *gepulvertes Natriumsalicylat*, hielten alle Pharmakopöeproben aus: Die Säure löste sich mit lichter Weinfarbe in H_2SO_4, die Ä.-Probe ergab Abwesenheit von Phenol, u. die mit HNO_3 versetzte alkoh. Lsg. reagierte weder auf $AgNO_3$, noch auf $BaCl_2$. — *Natriumsalicylat*, dem bisher die Formel $C_7H_5O_3Na$, $^1/_2H_2O$ zuerteilt wurde, ist in reinem Zustande wasserfrei: 0,6931 g wogen nach dreitägigem Trocknen über H_2SO_4 0,6928 g, nach weiterem 12stdg. Trocknen bei 70° u. darauf bei 104° 0,6914 g. — Die synthetische Salicylsäure des Handels ist nach den Unterss. der Vff. völlig rein u. schm. bei 156,5—157°. (ApZ. **7**. 208—9.) HEFELMANN.

Giacomo Marchesini, *Carbaminthioacetophenon.* Das Chlorhydrat dieser Verb. wurde schon von ARAPIDES (**89**. I. 72) erhalten, der aber die freie Verb. daraus nur

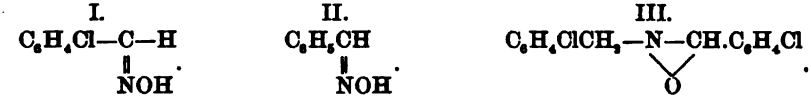
als unbeständiges Öl erhielt. Das Carbaminthioacetophenon ist dagegen, wie Vf. zeigt, eine bestimmte und beständige Verb. Die Darstellung geschah durch Einw. des Ammoniumthiocarbamats auf Bromacetophenon. Zur Darstellung benutzte Vf. die Vorschrift von KLASON, die sich auf die Einw. von Kohlenstoffoxysulfid auf Ammoniak gründet. Am leichtesten erfolgt die Verb., wenn man durch eine alkoh. Lsg. von Ammoniak reines Oxysulfid hindurchstreichen läfst. Das rasch mit A. ausgewaschene Thiocarbamat bildet weifse, in W. ll. Krystalle, die an der Luft oder im Vakuum über Schwefelsäure sich rasch zers., und deren Lsg. mit Metallsalzen Ndd. giebt. Mischt man eine Lsg. des Thiocarbamats in W. mit einer Lsg. des Bromacetophenons in möglichst wenig A. unter Abkühlung, so bildet sich eine weifse Substanz, die auf dem Filter mit W. ausgewaschen und zwischen Fliefspapier und im Vakuum getrocknet wird. Die Substanz bildet dann ein weifses, in A. l. Pulver. Die Lsg. in A. giebt beim Erwärmen und Eindampfen Phenyloxythiazol, F. 204°, die ursprüngliche Substanz schm. bei 120°, wird dann wieder fest und schm. abermals bei 204°. Die Zus. dieses bei 120° schm. Carbaminthioacetophenons ist $C_6H_5.CO.CH_2.SCONH_2$. Um das Vorhandensein der Ketongruppe nachzuweisen, wurde das Phenylhydrazinderivat, $C_6H_5.C(NNHC_6H_5)CH_2.SCO.NH_2$, dargestellt. (Gz. **22**. I. 350—54. 30/4. Padua.) SACHSSE.

W. A. Noyes, *Dibenzylcarbinamin und dessen Verhalten gegen salpetrige Säure.* Um zu prüfen, ob die für die alicyclischen Amine (vgl. BAMBERGER **89**. I. 630) charakteristische Beständigkeit der Nitrite auch anderen Aminen zukommt, bei denen die Amingruppe an einem Kohlenstoffatom haftet, welches das Zentrum einer langen Kette ist, wurde *Dibenzylcarbinamin* durch Reduktion von Dibenzylketoxim mittels Natrium in alkoh. Lsg. dargestellt. Die Base $(C_6H_5.CH_2)_2CHNH_2$ ist krystallinisch, hat F. 47°, K. 330°, ist wl. in A., Ä. und Lg., fast unl. in W., nicht kryoskopisch u. reagiert stark alkalisch. Von den Salzen wurden das Chlorid, F. 205°, das Chloroplatinat, die Verb. mit 1 Mol. CS_2, F. 141—143°, und das Nitrit dargestellt. Die Lsgg. des letzteren sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig, und verd. Lsgg. können unter nur geringer Zers. lange Zeit gekocht werden. Wird aber eine konz. Lsg. des Nitrits lange Zeit gekocht, so entweicht Stickstoff, und es bildet sich als Hauptprod. der Rk. *Dibenzylcarbinol*, $(C_6H_5.CH_2)_2CH.OH$. Dasselbe ist eine zähe Fl., schwerer als W., von hellgelber Farbe, K. 320—325°. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eg.-Lsg. wurde das Keton dargestellt, das mit Hydroxylamin das bei 121° schm. Oxim des Dibenzylketons bildete. (AmCh. **14**. 225—30; Rose. Polytechn. Inst. März.) BODLÄNDER.

C. Willgerodt, *Zur Beurteilung der Bearbeitung des Dinitrosoazobenzols von F. Kehrmann und J. Messinger.* Mit ihrer Arbeit (**92**. I. 606) haben KEHRMANN und MESSINGER einen Eingriff in ein Arbeitsgebiet begangen, das sich der Vf. ausdrücklich vorbehalten hatte, u. das er weiter zu bearbeiten beschäftigt ist. (Jpr. [2.] **45**. Freiburg i. B. 2/4.) BODLÄNDER.

Robert Behrend und **Detlev Nissen**, *Über die o-Chlorbenzaldoxime.* In der o-Stellung substituierte aromatische Aldoxime in stereoisomere Verbb. überzuführen, gelang bisher nicht. Die Acetylverbb. des Salicylaldoxims u. des o-Chlorbenzaldoxims erwiesen sich nach HANTZSCH (**91**. I. 406) durch ihre Überführbarkeit in Nitrile mittels Na_2CO_3 wohl als Antialdoxime, die Konfiguration der Oxime selbst war hierdurch jedoch nicht aufgeklärt. Vff. gelang es nun, aus dem *Bisnitrosyl-o-chlorbenzyl*, $(C_6H_4ClCH_2)_2(NO)_2$, (F. 115,5—117°, farbl. Nadeln, wl. in Ä., A.; ll. in Chlf.), durch Einw. von Natronlauge in der Kälte neben dem schon bekannten o-Chlorbenzaldoxim (o-Chlorbenzantialdoxim), (F. 75—76°, feine Nädelchen, l. in ca. 1000 Tln. W., ll. in A. etc.) das isomere o-Chlorbenzsynaldoxim, C_7H_6ClNO, (F. etwas über 100°, feine Nädelchen, weit weniger l. in W. als das isomere, ll. in A. etc.) darzustellen. Dafs

hier ein Synaldoxim vorliegt, ergiebt sich aufser den Löslichkeitsverhältnissen und dem F. sicher aus dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Das Acetylderivat des Antioxims wird durch Soda nicht verändert, durch Kalilauge aber in das Antioxim zurückverwandelt. Die Acetylverb. des Synoxims wird durch Soda bereits in der Kälte sehr schnell in o-Chlorbenzonitril übergeführt. Die Umwandlung des Synoxims in das Antioxim geschieht aufser beim Schmelzen auch durch Chlorwasserstoff in äth. Lsg., ja selbst teilweise beim Umkrystallisieren aus h., säurefreiem W. — Die geringere Beständigkeit des o-Chlorbenzsynaldoxim (I.) im Vergleich mit Benzsynaldoxim (II.):



stimmt nicht mit den Beobachtungen von HANTZSCH und von SMITH überein, dafs bei Ketoximen ein Substituent in der o-Stellung eine stark abstofsende Wirkung auf das Hydroxyl des Oxims ausübt. — Zur Darst. des Bisnitrosyl-o-chlorbenzyls (s. o.) wurde zunächst aus Hydroxylamin und o-Chlorbenzylchlorid β-Dichlorbenzylhydroxylamin, $C_6H_4Cl—CH_2—N(OH)—CH_2.C_6H_4Cl$, (F. 116—117°, weifse, körnige Kryställchen aus A.) gewonnen, dieses zu o-Chlorbenzyliso-o-chlorbenzaldoxim (III.), (F. 98—99°, Nadeln, l. in Ä., unl. in PAe.) oxydiert, letzteres mittels Salzsäure (Erhitzen) in Chlorbenzaldehyd und β-o-Chlorbenzylhydroxylamin, $C_6H_4Cl.CH_2NHOH$, (F. 72—74,5°, seideglzd. Blättchen aus PAe.) zerlegt und die Nitrosoverb. dieser Base $C_6H_4Cl—CH_2—N(NO)OH$, (F. 48—49°, Prismen, l. in Ä.) bei Ggw. von Eg. u. etwas salpetriger Säure zersetzt. Es bildet sich hierbei Bisnitrosyl-o-chlorbenzyl u. o-Chlorbenzylnitrit, bezw. auch Acetat. (A. **269**. 390—403. 9/5. [5/3.] Leipzig. I. chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus, *Victor Meyer und die Oxime.* Auf die von CATHCART und MEYER (**92**. I. 891) gemachte Bemerkung, dafs des Vfs. Ansichten über die Oxime durch MEYER und AUWERS widerlegt seien, erwidert der Vf., dafs jene Widerlegung (**92**. I. 59) vor den theoretischen Auslassungen des Vfs. erschienen ist (**92**. I. 384. 854), sich also auf diese nicht beziehen kann. Arbeiten von MINUNNI hat der Vf. nicht zur Stütze seiner Ansichten herbeigezogen; die Bemerkung von V. MEYER darüber beruht auf einem Irrtum. (Jpr. [2.] **45**. 556—60. Freiburg i. B. 12/5.) BODLÄNDER.

P. Heermann, *Über den α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther und einige Derivate desselben.* Durch Reduktion des entsprechenden Nitroderivates (**91**. II. 628) wird der *α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther*, $C_{10}H_6.OC_2H_5.NH_2$, in farblosen Nadeln vom F. 96° erhalten. Das salzsaure Salz zers. sich bei 275°, das Sulfat hat F. 240°. Die Monoacetylverb., F. 192°, ist dem Phenacetin und dem Analgen ähnlich konstituiert und zeigt auch antipyretische Wirkungen; da aber Magen u. Nieren dadurch angegriffen werden, ist es als Heilmittel nicht brauchbar. Die Diacetylverb. hat F. 138°, die Benzoylverb. F. 214—215°. Bei der Nitrierung des Acetylamidonaphtoläthyläthers wird die Hauptmenge desselben in α-Naphtochinon verwandelt; daneben entstand eine kleine Menge des bei 221° schm. Nitroacetylamidonaphtoläthers, $C_{10}H_5.OC_2H_5.NO_2.NHCOCH_3$. Die Nitroverb. wird leicht in eine Diacetylverb., F. 143°, übergeführt. Dafs die Nitrogruppe sich in der Orthostellung zur Acetamidogruppe befindet, wurde durch die Reduktion des Körpers zu einer bei 179° schm. Anhydrobase bewiesen. Dieselbe ist als *α_2-β_2-α_1-Äthenyldiamidonaphtoläthyläther* zu bezeichnen. (Jpr. [2.] **45**. 545—53. Freiburg i. B.) BODLÄNDER.

G. M. Vis, *Über das o-Oxäthyl-ana-acetylamidochinolin (Analgen).* Beim Kochen von o-Oxychinolin in alkoh. Lsg. mit 1 Mol. Ätznatron und 1 Mol. Bromäthyl ent-

steht das von FISCHER und RENOUF beschriebene *o-Oxäthylchinolin*, K. 282—286°, ein gelbliches Öl von basischen Eigenschaften. Analysiert wurden eine Verb. mit 1 Mol. $AgNO_3$, das Platindoppelsalz, das Jodäthylat, F. 168—169°, das Chloräthylat, F. 125—127°, und das Chloräthylatplatinchlorid. Bei der Nitrierung mit konz. HNO_3, D. 1,52, entsteht neben einer geringen Menge eines Dinitro-o-oxäthylchinolins, F. 275°, als Hauptprod. *ana-Nitro-o-oxäthylchinolin*, gelbe, in W. unl. Nadeln vom F. 128°, das mit Säuren beständige Salze bildet; von diesen wurden analysiert das bei 248° sich zers. Platindoppelsalz, das Jodäthylat und das Jodmethylat, welches wasserfrei ziegelrote Krystalle vom F. 150°, mit 2 Mol. Wasser gelbe Krystalle bildet. Beim Erhitzen des Äthers mit konz. HCl auf 180—190° entsteht das *o-Oxy-a-nitrochinolin*, F. 168°, dessen Platindoppelsalz sich bei 350° zers.

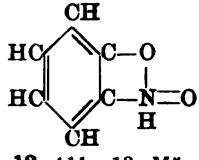
Um nachzuweisen, dafs die Nitrogruppe die ana-Stellung einnimmt, wurde das von LIPPMANN (**90**. I. 123) dargestellte o-Oxy-α-nitrosochinolin in alk. Lsg. durch Ferricyankalium oxydiert und dadurch das o-Oxy-a-nitrochinolin, F. 178°, identisch mit dem oben beschriebenen erhalten. Ein fernerer Stellungsnachweis gelang durch Behandlung von o-Oxy-a-nitrochinolin mit Phosphorpentachlorid; es wurde dabei *o-Chlor-α-nitrochinolin*, F. 145°, erhalten, welches mit dem von CLAUS und SCHÖLLER beim Nitrieren von o-Chlorchinolin erhaltenen Prod. identisch ist.

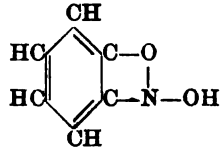
Bei der Reduktion von o-Oxäthyl-α-nitrochinolin mit Zinn und HCl entsteht *o-Oxäthyl-α-amidochinolin*, welches mit 1 Mol. W. in gelben Blättchen vom F. 70° krystallisiert. Wasserstoff wurde bei der Reduktion an den Pyridinring nie addiert. Mit HCl bildet das Amidoäthoxychinolin ein neutrales, bei 235° schm., und ein saures Salz. Beim Kochen des wasserfreien Amidoprod. mit Eg. und Essigsäureanhydrid bildet sich *o-Oxäthyl-α-monoacetyl-amidochinolin*, $C_9H_6.OC_2H_5.NH(CO.CH_3)N$, schneeweifse Nadeln vom F. 155°, in W. wl., in A. ll., das mit Säuren ll. Salze bildet. Das Platindoppelsalz hat $2^1/_2$ Mol. W. und zers. sich bei 215—225°. Der früher *Phenacetochinolin*, jetzt Analgen genannte Körper ist ein Chinolinderivat und enthält die Oxäthyl- und acetylierte Amidogruppe, und damit hängt seine Wirkung als Antineuralgicum und als Specificum bei Arthritis urica und deformans zusammen. Im Organismus wird es zuweilen vollständig zersetzt, zuweilen wird nur die Acetylgruppe abgespalten. (Jpr. [2.] **45**. 530—45. Freiburg i. B. Lab. von CLAUS.) BODLÄNDER.

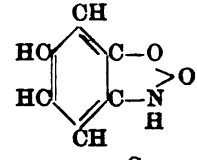
L. H. Friedburg, *Einwirkung von salpetriger Säure auf organische Verbindungen* (vgl. **90**. II. 8). Salpetrige Säure wurde mit eiskaltem Schwefelkohlenstoff verd. und langsam ebenfalls kaltes Methylanilin zugesetzt. Dabei bildet sich ein grüner, fast schwarzer Nd., der rasch abfiltriert und getrocknet wird. Der Rückstand wird mit sd. W. behandelt, wobei man einen hellbraunen, in W. unl. Körper erhält, der in goldgelben Nadeln sublimiert und bei 164° schm. Dieselbe Verb. erhält man aus dem braunen Körper durch Extraktion mit Eisessig, Ä, namentlich leicht aber mit Bzl. oder A. Die Zus. läfst sich durch die Formel $C_6H_5NO_2$ ausdrücken, und die Bildungsgleichung ist:

$$C_6H_5NHCH_3 + 2N_2O_3 = C_6H_5NO_2 + 2N + CO_2 + 2H_2O.$$

Vf. hält die neue Verb. für einen Repräsentanten der Chinonoxime (da weder ein Nitrobenzol, noch ein Nitrosophenol vorliegt), dem eine der drei folgenden Formeln zukommen mufs:







(JAm. **13**. 111—13. März 1891.) SACHSSE.

E. Grimaux und **A. Arnaud**, *Umwandlung von Cupreïn und Chinin in homologe Basen.* (BPar. [3]. **7**. 304—12. 20/5. — C. **91**. I. 978. II. 308. **92**. I. 713. 754.) SACHSSE.

J. A. Battandier, *Vorkommen von Fumarin in einer Papaveracee.* Während Glaucium luteum Glaucin enthält, konnte Vf. aus Glaucium corniculatum var. phoenicum Fumarin ausziehen. Dasselbe wurde charakterisiert 1. durch die violette Färbung in der Kälte mit konz. Schwefelsäure, die durch Oxydationsmittel in Braun, durch Wärme in Graugrün übergeht, und die durch W. verschwindet. 2. Durch das krystallisierte Chloroplatinat, seine Krystallform und sein Verhalten. (Cr. **114**. 1122 bis 1223. [16/5.*].) SACHSSE.

G. Ciamician und **C. U. Zanetti**, *Molekulargewicht der Peptone.* Die Arbeit von PAAL (**92**. I. 822) veranlaſst Vff., ihrerseits einige Resultate mitzuteilen. Die Peptone stehen in der Mitte zwischen den Eiweiſssubstanzen und den daraus hervorgehenden Verbb. von bekannter Zus. (Amiden etc.), und sie müssen daher ein kleineres Molekulargewicht als die Eiweiſssubstanzen haben. Für die Eiweiſssubstanzen ist nach den Unterss. von SABANEJEFF (**91**. I. 10) das Molekulargewicht nicht geringer als 15000 anzunehmen. Vff. haben nun zwei Peptonpräparate des Handels, das eine von E. MERK, das andere von G. GRÜBLER untersucht. Die Substanzen wurden in W. gelöst und aus der Lsg. durch Behandlung mit Ferrocyankalium und Essigsäure die Eiweiſssubstanzen ausgefällt, dann fraktioniert mit A. gefällt. Das Pepton wurde dann zur weiteren Reinigung nochmals in W. gelöst und mit A. gefällt, und diese Behandlung wurde 10 mal wiederholt. Das erhaltene Prod. war weiſs und frei von HCl, es wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Für das aus dem MERK'schen Präparat erhaltene Pepton wurden nach der kryoskopischen Methode die Molekulargewichte 529 u. 555 erhalten, für die aus dem GRÜBLER'schen Präparat dargestellten Peptone sogar nur die Zahlen 317 u. 344. Aus diesen Verss., sowie aus den Verss. von PAAL folgt also, daſs die Peptone verhältnismäſsig einfache Substanzen sind. (RAL. [5]. **1**. 229—31. [24/4.*].) SACHSSE.

E. Schmidt, *Über Scopolamin.* (Vgl. **90**. I. 908). Das aus Scopolia atropoïdes erhaltene Hyoscin ist nicht mit dem Atropin und Hyoscyamin isomer, sondern besitzt die Zus. $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$; der Vf. bezeichnet es deshalb als *Scopolamin*. Das Golddoppelchlorid, $C_{17}H_{21}NO_4.HCl + AuCl_3$, hat F. 212—214°, das Hydrobromid hat 3 Moleküle W. Mit dem aus Scopolia atropoïdes erhaltenen Scopolamin ist der Hauptbestandteil der in dem Hyoscinhydrobromid des Handels enthaltenen Basen identisch, u. die Krystallform des Hydrobromids aus Scopolia stimmt mit der von LADENBURG und FOCK beschriebenen überein, so daſs es wahrscheinlich ist, daſs auch die von LADENBURG als Hyoscin beschriebene Verb. hauptsächlich Scopolamin ist. α_D des Hydrobromids ist —25° 43′; die physiologische Wirkung des Scopolamins stimmt nach KOBERT mit der des Hyoscins des Handels vollständig überein. Das Hydrochlorid enthält 2 Moleküle W., das Hydrojodid und das Sulfat sind wasserfrei.

Gegen salpetrige Säure verhält sich Scopolamin indifferent, es ist somit eine tertiäre Base. Mit Acetylchlorid behandelt, giebt es *Monoacetylscopolamin*, $C_{17}H_{20}(C_2H_3O)NO_4$, dessen Golddoppelsalz bei 100° zu sintern beginnt. Das Sauerstoffatom, um welches das Scopolamin reicher ist als Atropin u. Hyoscyamin, ist somit in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt das Scopolamin in eine neue Base, *Scopolin* und *Atropasäure*. Das Scopolin siedet bei 241—243° und erstarrt krystallinisch; die Zus. ist $C_8H_{13}NO_2$. Das bei 223—225° schm. Golddoppelsalz enthält $^1/_2$ Molekül W., das Platindoppelsalz enthält 1 Molekül W. Die Spaltung des Scopolamins erfolgt nach der Gleichung $C_{17}H_{21}NO_4 = C_8H_{13}NO_2 + C_9H_8O_2$. Scopolamin wurde auch aus den Samen von Hyoscyamus niger und Datura Stramonium, ferner aus der Wurzel von Atropa Belladonna und

den Blättern von Duboïsia myoporoïdes isoliert. (Ar. **230**. 207—231. Marburg 12/4.) BODLÄNDER.

H. Kiliani, *Digitalin verum*. Bei Fortführung seiner Unterss. über die pharmakologisch wichtigen Stoffe von Digitalis purpurea (**90**. II. 109. **91**. I. 587. **92**. I. 391) ist es dem Vf. gelungen, für das *Digitalin* von SCHMIEDEBERG, welches ein wahres chemisches Individuum ist und im ausgesprochenen Maſse die charakteristische Herzwirkung besitzt, eine praktisch brauchbare Methode zur Reindarstellung aufzufinden. Das nach dieser Methode von BOEHRINGER in Waldhof dargestellte und unter dem Namen *Digitalin verum* als Arzneimittel eingeführte Präparat konnte allerdings krystallisiert nicht erhalten werden; es läſst sich aber die Einheitlichkeit des Materials durch die Eigenschaften desselben erweisen, namentlich durch die Abscheidung in Form eines aus Körnern bestehenden Breies aus alkoh. Lsg. Bei geringen Verunreinigungen des Digitalins tritt diese Abscheidung nicht auf. Ggw. von amorphen Nebenglykosiden verrät sich durch die Gelbfärbung der Körner beim Übergieſsen mit Kalilauge, Ggw. von Digitonin durch die Ausscheidung von Krystallwärzchen desselben auf Zusatz von Amylalkohol zur wssr. Suspension des Digitalins. Der Geschmack des reinen Digitalins ist nur schwach bitter. In konz. HCl l. es sich mit goldgelber Farbe, ebenso in H_2SO_4; fügt man zu letzterer Lsg. einen Tropfen sehr verd. HNO_3, $FeCl_3$ oder Brom, so entsteht sofort ein prachtvolles, sehr vergängliches Blaurot, wie es die Digitalisblüte zeigt. Bei 210° beginnt Digitalin zu sintern, bei 217° schm. es unter starker Gelbfärbung. Die Zus. wird durch die empirische Formel $(C_5H_8O_2)_X$ ausgedrückt.

Durch Spaltung des Digitalins mit alkoh. HCl erhält man *Digitaligenin*, eine krystallinische, bei 210—212° schm. Substanz der Zus. $C_{16}H_{22}O_2$, welche beim Frosche keinerlei Wirkung ausübt; ferner entsteht dabei ein nicht krystallisierter Zucker, *Digitalose* der Zus. $C_7H_{14}O_5$, der ein Aldehydradikal enthält, wie sein Verhalten zu Brom ergab, wodurch der Körper in ein bei 138—139° schm. Lacton, *Digitalon* $C_7H_{12}O_5$, übergeführt wird, welches beim Kochen mit Alkalien Salze der *Digitalonsäure* giebt, die sich mit Silbernitrat zu dem krystallisierten digitalonsauren Silber $C_7H_{13}O_6Ag$ umsetzen. Als drittes Spaltungsprod. ist wahrscheinlich *Traubenzucker* vorhanden, da bei der Oxydation des von Digitaligenin befreiten Rkprod. der Spaltung d-Glukonsäure erhalten wurde. Die Spaltung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_{29}H_{46}O_{12} + H_2O = C_{16}H_{22}O_2 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5.$$

Die Formel $C_{29}H_{46}O_{12}$ unterscheidet sich von der empirisch gefundenen $(C_5H_8O_2)_X$, wenn $x = 6$, durch einen Mindergehalt von CH_2.

Das Digitalin wurde pharmakologisch von BÖHM an Tieren untersucht und, es stellte sich dabei heraus, daſs es die reine Digitaliswirkung zeigt ohne Nebenrkk., namentlich ohne einen lokalen Reiz auszuüben. Das als *„digitaline cristallisée"* im Handel vorkommende Präparat ist nur Digitonin, welches eine sehr energische lokal entzündende Wirkung besitzt und als Heilmittel bei Herzleiden nahezu wertlos ist. BÖHM glaubt, daſs die Nebenstoffe des Digitalins in den bisherigen Handelspräparaten sowie im Digitalispulver und im Infusum bei der sogenannten kumulativen Wirkung beteiligt sind. Beim Menschen sind mit 2—3stündigen Gaben von $^1/_4$ mg Digitalin verum gute Resultate ohne unangenehme oder bedenkliche Nebenerscheinungen beobachtet worden. Auch ZIEMSSEN hat gute Resultate beim Menschen beobachtet. (Ar. **230**. 250—61. München. April.) BODLÄNDER.

H. Kiliani, *Über die Darstellung von Digitogenin*. Das Digitonin läſst sich besser als durch wss. durch alkoh. HCl in Digitogenin, Dextrose und Galaktose spalten, und das Digitogenin wird aus einer solchen Lsg. leichter krystallisiert erhalten. Man verwendet 8 Teile 93%igen A und 2 Teile HCl von D. 1,19, erwärmt damit am

Rückflufskühler $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade und läfst auf demselben langsam erkalten. (Ar. **230**. 261—62. München. 4/4.) BODLÄNDER.

Thomas B. Osborne, *Proteïde oder Albuminoide des Hafers II.* (Forts. zu **91**. II. 434.) Um das krystallisierte Globulin genauer zu untersuchen, wurde gestofsener Hafer mit Salzlsg. in der Kälte ausgezogen, das Filtrat durch Ammonsulfat gefällt u. der Nd. wieder mit Kochsalzlsg. behandelt. Es blieb dabei ein Teil, der als „Albuminat" bezeichnet wird, unl. zurück. Dieser ist in 1%iger Natriumcarbonatlsg. l. und wird aus der Lsg. durch Einleiten von CO_2 ausgeschieden. Dieser Nd. verhält sich ganz gleich dem durch Extraktion von Hafer mit h. Kochsalzlsg. erhaltenen früher beschriebenen Prod. und hat die nämliche Zus. 2. Von diesem Körper wurden 5 g mit 300 ccm 1%iger Kochsalzlsg. auf 70° erwärmt, durch einen erhitzten Trichter filtriert und abgekühlt; es schieden sich sofort Krystalle von rhomboedrischem Habitus aus, die aber einfach brechend sind u. vielleicht unvollkommen ausgebildete Oktaeder darstellen. Das von der 1%igen NaCl-Lsg. nicht Aufgenommene, wurde durch Auswaschen mit derselben auf 70° erwärmten Fl. in Lsg. gebracht, und die Waschflüssigkeit schied beim Erkalten Oktaeder aus. Beiderlei Krystalle besitzen die nämliche Zus., wie das Globulin 2.

Der Vf. nimmt an, dafs diejenigen Körper, welche direkt durch die Einw. der fermentwidrigen Agenzien, A., Alkali oder Wärme erhalten wurden, die primären Bestandteile des Hafers sind; diejenigen Körper aber, die erst nach Einw. von W. oder Lagg. neutraler Salze gewonnen werden, sind sekundäre Produkte und wahrscheinlich durch Fermentwirkung entstanden.

	Primäre Haferproteïde			Sekundäre Haferproteïde		
	1	2	3	4	5	6
Mittel aus Analysen	A.-l. Proteïd 5	NaCl-l. Globulin 9	Alkalil. Proteïd 2	A.-l. Proteïd 4	NaCl-l Proteïd 4	Alkalil. Proteïd 2
C	53,01	52,09	53,56	53,70	52,34	52,49
H	6,91	7,00	7,09	7,00	7,21	7,10
N	16,43	17,86	16,20	15,71	16,88	17,11
S	2,26	0,65	0,90	1,78	0,88	0,80
O	21,39	22,30	22,25	21,83	22,69	22,50

(AmCh. **14**. 212—24. New-Haven. Connecticut. Nov. 1891.) BODLÄNDER.

Johannes Weber, *Über das ätherische Öl der Blätter von Cinnamomum ceylanicum.* In Übereinstimmung mit den Angaben von STENHOUSE und von SCHAER ergab die Untersuchung des Zimmtblätteröls als Hauptbestandteil Eugenol, ferner ein in geringer Menge vorhandenes Terpen und etwas Zimmtaldehyd. Pinen und Cineol scheinen nicht vorhanden zu sein, ob eine dem Eugenol isomere Verb. oder ein Ä. desselben im Zimmtblätteröl enthalten ist, konnte nicht mit Bestimmtheit erwiesen werden. Benzoësäure ist nicht vorhanden.

Es wurde ferner ein als Zimmtwurzelöl bezeichnetes Handelsprod. unters., welches aber nach einer Mitteilung von SCHIMMEL & Co. ebenfalls als Zimmtblätteröl angesehen werden mufs. Es enthält Eugenol als Hauptbestandteil; aufserdem Safrol, sowie eine geringe Menge Benzaldehyd, aufserdem mehr Terpene, als das oben beschriebene Zimmtblätteröl. Die Ggw. der letzteren, sowie des Safrols ist vielleicht auf Fälschung mit Sassafrasöl zurückzuführen. (Ar. **230**. 232—48. Marburg. Lab. v. E. SCHMIDT.) BODLÄNDER.

Edward Kremers, *Über Citronellon, einen ungesättigten Aldehyd der Fettreihe.* Das von SCHIMMEL & Co. gelieferte, aus Eucalyptus maculata, Var. citriodora dar-

gestellte Citronellon ist ein farbloses Öl von limonenähnlichem Geruch $D^{17.5}$. 0,875 und $[\alpha]_D + 8{,}18°$. Fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck führte Zers. herbei; die M. ging von 195—310° über. Unter 15 mm wurden zwei Fraktionen bei 92—95° und 95—97° und ein kleiner Vorlauf bei 92° erhalten. Die Analyse des Citronellons führte zu Zahlen, die zwischen der Zus. $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ liegen; der Vf. giebt der letzteren Formel den Vorzug. Ein Mol. Citronellon nimmt 1 Mol. Brom auf und bildet damit ein leicht zersetzliches, nicht krystallisiertes Prod., welches bei Behandlung mit Kalilauge und Destillation mit Wasserdämpfen unter Entstehung von KBr ein pfeffermünzähnliches, bei 200—220° sd. Öl bildet. Mit Natriumbisulfit giebt Citronellon ein krystallinisches Additionsprod. $C_{10}H_{18}O.NaHSO_3$; 2 Mol. Bisulfit zu addieren, gelang nicht. Mit Hydroxylamin bildet Citronellon ein Kondensationsprod., von welchem Krystalle nicht isoliert werden konnten. Durch Oxydation von Citronellon mit ammoniakalischem Silberoxyd wurde das weiſse amorphe unl. Silbersalz der dem Aldehyd entsprechenden Säure $C_{10}H_{17}O_2Ag$ erhalten. Oxydation mit Permanganat in wss. Lsg. ergab ein in W. unl. Öl, das durch Destillation unter 22 mm Druck gereinigt wurde; der bei 220° übergehende Anteil hat eine Zus., welche es unentschieden läſst, ob ihm die Formel $C_{10}H_{18}O_5$ oder $C_{10}H_{20}O_4$ zukommt; dem Vf. ist die letztere wahrscheinlicher. Das Natriumsalz der Säure ist krystallinisch; das Silbersalz ist ein weiſser flockiger Nd. der Zus. $C_{10}H_{19}O_4Ag$. Durch Einw. von NH_3 auf die Säure wird Zers. herbeigeführt. Neben der in W. unl. flüchtigen Säure entstand bei der Oxydation mit Permanganat noch eine nicht flüchtige, in W. l. Säure, deren Zus. noch nicht bestimmt ist. Der Vf. hält es für wahrscheinlich, daſs die Säure $C_{10}H_{20}O_4$ aus der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ hervorgeht, indem an Stelle einer Doppelbindung zwei Hydroxylgruppen treten. (AmCh. **14**. 203—12. Univ. of Wisconsin. Januar.) BODLÄNDER.

C. H. Shamel, *Eupatorin, das aktive Prinzip von Eupatorium perfoliatum.* Durch Aufnahme des alkohol. Extraktes der zur Blütezeit gesammelten Pflanzen mit verd. HCl und Ausschütteln der Lsg. mit Ä. wurde der als *Eupatorin* bezeichnete Bitterstoff isoliert. Derselbe wird beim Eindampfen der äth. Lsg. in amorpher oder krystallisierter Form gewonnen, zers. sich ohne zu Schmelzen bei 250°, ist unl. in W., konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3, ll. auch in verd. HNO_3. Aus dieser Lsg. erhält man schöne Säulen oder sechsseitige Krystalle der Zus. $C_{20}H_{25}O_{36}.HNO_3$. Die Krystalle sind ll. in W., haben F. 102—103° und schmecken erst sauer, dann bitter; die Lsgg. geben von Alkaloidrkk. nur mit Phosphormolybdänsäure eine grüne Färbung, mit Pikrinsäure nadelförmige Krystalle, mit Goldchlorid schwache Färbung. (AmCh. **14**. 224—25.) BODLÄNDER.

L. Spiegel, *Über die Einwirkung des Phenylhydraxins auf Cantharidin.* (Vorläufige Mitteilung.) Neben ANDERLINI's *Cantharidphenylhydraxon* (**90**. I. 681) hat Vf. eine Verb. $C_{16}H_{20}O_4N_2$, F. 194—195°, erhalten, die weiter untersucht wird. (B. **25**. 1468—71. 9/5. [16/5.]. Berlin. Pharmokol. Inst.) WAGNER.

Oskar Senger, *Über Absinthiin, den Bitterstoff der Wermutpflanze (Artemisia absinthium).* — Das reine *Absinthiin* wird am besten durch Ausschüttelung des ätherischen Auszuges mit W. u. Wiederausschütteln der wss. Lsg. mit Äther rein dargestellt. Es ist ein amorpher, schwach gelblich gefärbter, intensiv bitterer Stoff, hat F. 65°, die empirische Zus. $C_{15}H_{20}O_4$ und ist in W., A. und Ä. l. Es ist ein Glykosid und zerfällt durch verd. Säure in einen flüchtigen Bestandteil, Dextrose und einen festen, harzartigen Spaltungskörper der aromatischen Reihe, der sich wie eine Oxysäure verhält, eine Monoacetylverb. bildet und die empirische Formel $C_{21}H_{36}O_8$ besitzt; durch Alkalien entsteht aus ihm Phloroglucin, bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 Ameisensäure, Essigsäure u. Propionsäure, bei der

Oxydation mit HNO_3 Oxalsäure und Pikrinsäure. (Ar. **230**. 94—108. Erlangen. Lab. v. HILGER. 20/1.). BODLÄNDER.

H. Beckurts, *Beiträge zur Kenntnis des Anemonins*. Zur Gewinnung des *Anemonins* diente das Kraut von Anemone pulsatilla, A. pratensis und Ranunculus acer. Durch Dest. mit Wasserdampf wurde der *Anemonencampher* erhalten, welcher sehr scharfen Geruch besitzt und auf der Haut Blasen zieht. Er zerfällt leicht und konnte deshalb nicht analysiert werden. Seine Zersetzungsprodd. sind das in Chlf. und A. l. *Anemonin* und die darin unl. Isoanemonsäure. Das Anemonin besitzt die auch kryoskopisch bestätigte Formel $C_{10}H_8O_4$, bildet Krystalle, die anscheinend rhombisch sind, und schm. bei 152°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sich dasselbe in ein amorphes, isomeres Prod., das *Isoanemonin*. Das Anemonin bildet mit Phenylhydrazin eine amorphe Verb. $C_{10}H_8O_2N_4C_{12}H_{12}$, mit Hydroxylamin das krystallisierte Anemonoxim $C_{10}H_8O_3$ (N.OH); da es schwefligsaures Natron addiert und mit Nitroprussidnatrium die Ketonrk. giebt, so besitzt es den Charakter eines Ketons. Es nimmt vier Atome Brom unter Bildung des bei 250° unter Zers. schm. krystallinischen Anemonintetrabromids $C_{10}H_8Br_4O_4$ auf.

Beim Erhitzen von Anemonin mit Bleioxyd entsteht das Bleisalz der *Anemonsäure*, $C_{10}H_8PbO_5$; die freie Säure, $C_{10}H_{10}O_5$, bildet bei 210° schm. Nadeln; sie ist auch in den Pflanzen direkt oder als Zersetzungsprod. des Anemonins enthalten. Bei der Behandlung von Anemonin mit verd. HCl und H_2SO_4, sowie mit Natronlauge und Barytwasser entsteht die amorphe *Anemoninsäure*, $C_{10}H_{12}O_6$, eine zweibasische Säure, welche auch in den getrockneten Pflanzen enthalten ist. Unter den Spaltungsprodd. des Anemonencamphers findet sich auch die der Anemonsäure isomere *Isoanemonsäure*, welche amorph ist. (Ar. **230**. 182—207. Braunschweig.) BODL.

Medizinische Chemie.

Hauser, *Vergleichende Verss. über die therapeutischen Leistungen der Fette*. Die Unterss. erstrecken sich auf das Lipanin, den Dampfthran, Berger Leberthran, auf das Olivenöl und eine nach der Theorie der Lipaninbereitung aus Ölsäure u. Kakaobutter hergestellte Mischung in der Form von Schokolade. Die Fragen, welche in der Abhandlung behandelt werden, liefen darauf hinaus, einmal festzustellen, wie diese Fettpräparate von Kindern genommen u. vertragen würden, wobei die mit dem Bergthran gemachten Erfahrungen am ungünstigsten waren. Den gewünschten Erfolg einer Gewichtszunahme sah Vf. bei der grofsen Mehrzahl seiner Patienten eintreten, denen mit den verschiedenen Präparaten Fette in verstärktem Mafse zugeführt wurden. Hand in Hand damit konnte eine ganz bedeutende Besserung des Allgemeinbefindens konstatiert werden und als schätzende Nebenwirkung die günstige Beeinflussung des Stuhlganges.

Von den Kindern jugendlichen Alters, welche sämtliche Fettarten ohne Digestionsstörung vertrugen, wurden diese in mittleren, bei einem Kinde auch in grofsen Dosen ziemlich gut ausgenutzt. Bei den übrigen zeigte es sich, dafs bei grofsen Dosen deutlich Differenzen in der Ausnutzung zu Tage traten, und zwar wurde bei diesen Lipanin am besten, recht gut oder nicht viel schlechter Olivenöl ausgenutzt. Der Berger Thran wurde beträchtlich besser wie der Dampfthran verdaut; die oben beschriebene Schokolade wurde vorzüglich ausgenutzt. Wir besitzen in dem Lipanin und der Kraftschokolade Fettpräparate, die den beiden Thransorten und dem Olivenöl überlegen sind. Eine spezifische Wirkung des Leberthranes existiert nicht. (Z. klin. Med. **20**. 239—71. Berlin. Kinder-Poliklinik.) PROSKAUER.

Richard Geigel und **Eduard Blass**, *Prozentuale und absolute Acidität des Magensaftes*. Verschiedenen Patientinnen wurde morgens im nüchternen Zustande

ein EWALD'sches Probefrühstück gereicht (300 ccm leichter Theeaufguſs und 35 g Semmel), nach 1 Stunde die Magensonde eingeführt u. Magensaft entnommen. Dann wurde der Magen ausgespült und das Spülwasser für sich gesammelt. In beiden Fll. wurde die freie HCl bestimmt. Es ergab sich, daſs auf ein EWALD'sches Frühstück nach einer Stunde im Magensaft etwa $^1/_2$ g HCl vorhanden ist. Die Grenzen für den Gehalt an letzterer scheinen zwischen 0,3—0,6 g zu schwanken. Selbst im gesunden Magen scheint die absolute HCl-Menge nicht mit der prozentualen parallel zu gehen. Man darf daher aus der prozentualen Best. der HCl allein einen Rückschluſs auf die Fähigkeit des Magens, diese Säure abzuscheiden, nicht ziehen. Um auf Grund dieser Resultate von nun an für die Therapie Nutzen zu haben, wird man folgendermaſsen verfahren: Eine kleine Quantität des Magensaftes wird exprimiert. Darauf läſst man 300 ccm W. durch die Sonde in den Magen ein u. von da wieder in den Trichter zurückflieſsen. Dieses wird mit demselben W. immer wiederholt, wodurch man eine gute Mischung des Mageninhaltes erzielt. Mittels des Pyknometers bestimmt man im unverd. u. verd. Magensaft D. Aus diesen Werten läſst sich leicht das ursprüngliche Vol. des Mageninhaltes berechnen, und daraus sowie aus dem mittlerweile bestimmten Prozentgehalt des unverd. Magensaftes an freier HCl läſst sich dann indirekt auch die absolute HCl-Menge ermitteln. Weitere Mitteilungen werden in Aussicht gestellt. (Z. für klin. Med. **20**. 232—38. Würzburg.)

PROSKAUER.

Semmola, *Die Toxicität des Harns, deren Diagnose, Prognose und Therapie.* Besonders bei Infektionskrankheiten bilden sich toxische Produkte im Organismus, die mit dem Harn abgeschieden werden. Der gröſste Teil der schweren Symptome wird durch Toxine veranlaſst. Da die chemische Analyse weder die Ggw. aller Toxine aufdeckt, noch sie biologisch zu charakterisieren vermag, so muſs man den Tiervers. heranziehen. Durch diesen kann man es als erwiesen ansehen, daſs so manches schwere Symptom bei den Infektionskrankheiten nicht durch anatomische Veränderungen, sondern durch Toxine bedingt sei. (Intern. klin. Rundsch. 1891. Nr. 40; Ckl. **13**. 399. Mai.)

PROSKAUER.

Prudden und **Hodenpyl**, *Wirkung von toten Bakterien im lebenden Körper.* Tote Tuberkelbacillen besitzen ausgesprochene positiv charakteristische Eigenschaften, vermöge deren sie aseptische Eiterung hervorrufen. In die Blutgefäſse eingebrachte tote Tuberkelbacillen verschwinden zum groſsen Teile im Verlaufe einiger Tage; vereinzelte Bacillen bleiben aber in den Gefäſsen von Lunge u. Leber haften, ohne anfangs Rkk. hervorzurufen. Nach kurzer Zeit (5—6 Tagen) tritt zuerst in der Lunge, später in der Leber in der Umgebung der toten Bacillen eine Zellwucherung auf, welche nach 2—3 Wochen zur Knötchenbildung führt. (New-York. med. J. 1891. Juni; Ckl. **13**. 388—90. Mai.)

PROSKAUER.

Brieger u. **Ehrlich**, *Über die Übertragung von Immunität durch Milch.* Tetanus ist für Ziegen sehr virulent; 0,25 ccm einer vollvirulenten Kultur tötete z. B. ein Tier in vier Tagen. Eine trächtige Ziege wurde durch die Thymus-Tetanus-Bouillon (**92**. I. 996) gegen Tetanus so gefestigt, daſs schon nach 3 Wochen 20 ccm einer vollvirulenten Tetanuskultur ohne jede Rk. vertragen wurde. Diese Ziege lieferte eine Milch, welche einen bedeutenden Schutzwert gegen Tetanus besaſs. 0,2 ccm der Milch Mäusen injiziert, verliehen diesen eine Immunität, welche die Tiere gegen die 16fache tödliche Tetanusdosis schützte. Bei Verwendung von Tetanussporen zeigte es sich, daſs 37 Tage nach Beginn der Immunisierung die intraperitoneae Einführung von Milch bis 0,1 ccm herab, die Mäuse vor Erkrankung sicherte. Gleich günstige Resultate ergaben sich, wenn die Injektion der Milch nicht sofort, sondern erst 6 Stunden nach Einführung des sporeninfizierten Holzsplitters erfolgte. Dagegen ist es vorläufig nicht gelungen, durch Verfüttern dieser Milch bei älteren Mäusen Immunität zu erreichen;

vielleicht liegt dies daran, daſs die Mäuse die ausschlieſsliche Fütterung mit Ziegenmilch schlecht vertragen. Scheidet man das Caseïn aus der Milch aus, so hat die Molke die gleiche Schutzkraft, wie die ursprüngliche Milch. Durch Eindampfen der Molke im Vakuum kann man die Wirkungskraft entsprechend erhöhen. Vff. verfügen auch bei Typhus über positive Resultate hinsichtlich der Säugungsimmunität. (DMW. 1892. Nr. 18. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

H. Welfers Bettink, *Freie Säure in sauer reagierenden Metallverbindungen.* Vf. benutzt für sauer reagierende Metallsalze, wie Alaun, Zinkvitriol, Eisenchlorid, zum Nachweis freier Säure *Methylviolett* in $^1/_{10000}$ Lösung. (NedPh. **4**. 105—8.) MUHLERT.

E. Besemfelder, *Reagensrohr zur Hervorrufung von Zonenreaktionen.* Der Apparat (Fig. 10) dient zur Ausführung von solchen Reaktionen, die vorzugsweise scharf an der Grenzfläche zweier Fll. auftreten. Bei der von IHL und MOLISCH angegebenen Rk. auf Kohlehydrate z. B. bringt man in das Rohr *a*, welches in den kapillaren Heber *b* endet, konz. H_2SO_4, so daſs bei geeigneter Stellung des Apparates nichts in das Reagensglas einflieſsen kann. Man verschlieſst darauf *a* durch den Glasstöpsel und gieſst durch den aufgeschmolzenen Trichter *d* zwei bis drei Tropfen 20%iger α-Naphtollösung und die zu untersuchende Fl. in das Rohr u. läſst dann durch Lüften des Glasstöpsels einige Tropfen der H_2SO_4 zufliefsen. Die Säure unterschichtet die leichtere Fl., und an der Grenzfläche tritt eine blauviolette Zone auf, die man auch noch bei Legg. mit 1 Tl. Zucker in 10 Millionen Teilen W. erkennen kann. Der Trichter *d* dient zum Filtrieren trüber Fll. u. zur Verhütung von Gefahr durch Spritzen. Durch den Ausflufsstutzen *e* entleert man das Rohr u. reinigt es mittels Durchgieſsen von W. Auch zur Ausführung der HNO_3-Rk. mit Ferrosulfat, der Rk. auf salpetrige Säure mit KJ, der Rk. von CARO und FISCHER auf H_2S mit schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin und ähnlicher Rkk. eignet sich der von I. H. BÜCHLER in Breslau zu beziehende Apparat. (ChZ. **16**. 694—95. 18/5.) BODLÄNDER.

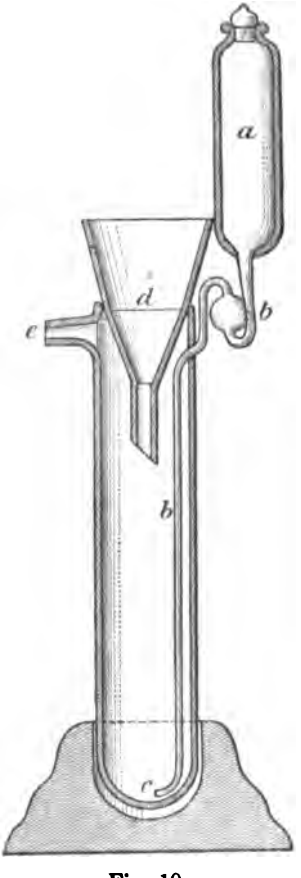


Fig. 10.

W. Migula, *Die bakteriologische Wasseruntersuchung.* Vf. bringt ein zusammenfassendes u. ausführliches Referat über die bakteriologische Wasserunters. u. berichtet hierbei über die Entnahme der Wasserproben, die Anlage der Kulturen, wozu er über Doppelschälchen den gewöhnl. Glasplatten vorzieht, mit Recht die Unters. der Kulturplatten unter besonderer Berücksichtigung der Auffindung von Typhusbacillen und der Fäulnisbakterien, welche nach der Meinung des Vfs. bei der Beurteilung des W. eine grofse Rolle spielen sollen. Für letztere hat man nicht die Zahl der Kolonien, sondern die Bakterienarten in Betracht zu ziehen, wobei Vf. als Argument für dieses Prinzip anführt, dafs es Arten giebt, welche auch im dest. W. gedeihen. (Es wäre besser gewesen, hervorzuheben, dafs Grundwasser, welches durch Röhrenbrunnen gehoben ist, stets keimfrei ist, wenn der Boden Mikroorganismen gegenüber seine filtrierende Kraft beibehalten hat, denn im anderen Falle findet man, selbst nach der Desinfektion des Brunnens, stets eine mehr oder minder grofse Anzahl von Keimen. Kesselbrunnen und Oberflächenwasser enthalten stets eine grofse Anzahl von Keimen; welche Arten dabei vorkommen, ist gleichgiltig, denn dafs wir immer solche Unmengen von Bakterien in letztgenannten Wasserarten finden, ist ein Zeichen dafür, dafs das Wasser infektionszugänglich ist, und dies genügt für die hygienische Beurteilung. Die Arten der Bakterien können uns keine Auskunft über die Beschaffenheit des W. geben, es müfste denn sein, dafs man in der glücklichen Lage wäre, einmal Typhuskeime etc. nachzuweisen. D. Ref.) (Gas. **35**. 116—19. 137—40. 155—56. 226—29. Karlsruhe.)
PROSKAUER.

Hill Sloane Warwick, *Die Elektrolyse von Metallformiaten.* Die Formiate von Kupfer, Zink, Kadmium, Blei, Kobalt, Mangan, Nickel, Eisenoxyd und Quecksilberoxydul wurden dargestellt. Die Menge des aus der wss. Lsg. in der Zeiteinheit elektrolytisch ausgeschiedenen Kupfers, Kadmiums oder Zinks war proportional der Stärke der Lsg. und durch die Ggw. geringer Mengen freier Säure wenig beeinflufst. Temperaturerhöhung bis 80° vermehrte die Menge des ausgeschiedenen Kupfers, beim Kadmium fand das Maximum der Ausscheidung bei 60° statt, die Ausscheidung des Zinks nahm bei Temperaturerhöhung ab, so dafs sich bei 80° gar nichts ausschied. Kadmium und Zink konnten in neutraler Lsg. zusammenhängend nicht ausgeschieden werden. Aus saurer Lsg. wurde Kupfer und Kadmium vollständig und zusammenhängend ausgeschieden, Zink vollkommen, aber schwammig. Mangan wurde an beiden Polen als Superoxyd niedergeschlagen. Bei Ggw. von freier Säure nur an der Anode. Kupfer konnte bei geeigneter Stromstärke und Ggw. freier Säure vollständig von Zink, Kobalt und Nickel getrennt werden und Kadmium von Zink und Mangan. Dagegen gelang es nicht, Kupfer von Eisen u. Kadmium u. Zink von Eisen, Kobalt und Nickel zu trennen. (Ztsch. f. Anorg. Ch. **1**. 285—306. Universität v. Pensylvanien, 21/5.) BODLÄNDER.

T. O'Connor Sloane, *Elektrolytische Bestimmung der Metalle.* Vf. macht einige Bemerkungen über die Notwendigkeit, den Einfluſs der elektromotorischen Kraft oder des Potentialunterschieds auf die Trennungen der Metalle mehr als bisher zu beachten. (JAm. **13**. 140—42. April 1891.) SACHSSE.

H. Eckenroth, *Die gewichtsanalytische Titerstellung der Normalsäuren.* Vf. knüpft an die Vorschläge von SCHAFFGOTSCH, sowie von M. WEINIG an, welche die Gehaltsbestimmung von HNO_3, bezw. H_2SO_4 durch Abdampfen mit überschüssigem reinem NH_3 u. Wägen der getrockneten NH_4-Salze ausführten. Vf. empfiehlt dieses Verf. zur schnellen und exakten Titerstellung aller Normalsäuren. — 1. *Normal-H_2SO_4.* 10 ccm der Säure werden in geräumiger Pt-Schale mit 12 ccm gleich starkem NH_3 verdampft u. darauf das $(NH_4)_2SO_4$ $^1/_2$ Stde. bei 120° getrocknet. $(NH_4)_2SO_4$ schm. erst bei 140° u. zers. sich erst oberhalb dieser Temperatur. — 2. *Normal-HCl.* Verf. wie bei 1; NH_4Cl wird 1 Stde. bei 100° getrocknet. NH_4Cl wird völlig wasserfrei

u. ohne Verlust erhalten. — 3. *Normal-Oxalsäure.* Das neutrale Salz $C_2(NH_4)_2O_4 - H_2O$ verliert nach dem Trocknen bei 100—105° alles Krystallwasser, ohne dafs das Salz irgend welche Zers. erleidet. — Umrechnungsfaktoren: für H_2SO_4 0,742; HCl 0,682 24; $C_2H_2O_4$ 0,497 84. — Beleganalysen ziemlich befriedigend. (PZtg. **37**. 317 bis 18. Ludwigshafen a. Rh.) HEFELMANN.

D. Vitali, *Maſsanalytische Bestimmung der löslichen Sulfide.* Die l. Alkalisulfide färben Phenolphtaleïn. Setzt man sie mit der Lsg. eines Metallsalzes in unl. Metallsulfid und neutrales Alkalisalz um, so verschwindet die Färbung. Hierauf gründet Vf. sein Verfahren zur Bestimmung der Sulfide. Als Metallsalz kann nur ein Zinksalz dienen, da Schwefelzink das einzige farblose, unl. Metallsulfid ist. Man bereitet sich eine zehntelnormale Lsg. von reinem krystallisiertem Zinksulfat, versetzt die zu bestimmende Sulfidlsg. mit etwas alkoh. Phenolphtaleïnlsg. und titriert bis zur Farblosigkeit. Sind neben den Sulfaten Carbonate vorhanden, so müssen diese natürlich erst entfernt werden. Man fällt dieselben mit Chlorbarium aus, filtriert und benutzt einen aliquoten Teil des Filtrats zur Titrierung auf die Sulfide, die in diesem Falle mittels Zinkacetat ausgeführt wird. Indirekt kann man auf diese Weise auch Sulfhydrate titrieren, indem man die Lsg. derselben kocht und so in Sulfid und H_2S verwandelt, der durch Kochen ausgetrieben wird. Man bestimmt dann in der Lsg. das zurückgebliebene Sulfid und rechnet dies auf Sulfhydrat um. Ist neben Sulfhydraten noch freier Schwefelwasserstoff vorhanden, so bestimmt man zunächst durch eine titrierte Jodlösung den ganzen Schwefelwasserstoff, treibt dann durch Kochen den freien und halbgebundenen H_2S aus und bestimmt nach der angeführten Methode den als Sulfid vorhandenen H_2S. Hieraus kann man durch Rechnung den halbgebundenen finden. Die Differenz zwischen der Summe des halbgebundenen H_2S und des freien und dem durch Jodlösung gefundenen H_2S giebt dann den freien H_2S. (Or. **15**. 109—12. April.) SACHSSE.

G. Lunge, *Zur Stickstoffbestimmung in Nitrocellulose.* Den von HORN (**92**. I. 962) vorgeschlagenen Aufsatz auf dem Nitrometer hat der Vf. schon vor mehreren Jahren für ähnliche Zwecke empfohlen. — Um die häufige Reinigung des Nitrometers von Schwefelsäure und Quecksilberschlamm zu vermeiden und gleichzeitig die Korrektion für die H_2SO_4 über dem Quecksilber bei der Einstellung auf gleiches Niveau zu ersparen, wiederholt der Vf. seine frühere Empfehlung des Gasvolumeters (**90**. I. 745), mit besonderem Reaktionsgefäfs. Solcher Reaktionsgefäfse kann man mehrere für ein Gasvolumeter anwenden, u. man ist dadurch im stande, mehrere Bestimmungen des Stickoxydes schnell hintereinander auszuführen, ohne durch das Abwarten der Abkühlung auf Temperaturgleichgewicht Zeit zu verlieren. — Um dasselbe Gasvolumeter zur Abmessung kleiner u. grofser Gasmengen verwenden zu können, empfiehlt der Vf. ein Gasmefsrohr von der Form in Figur 11, welches zum gleichen Preise wie das gewöhnliche von C. DESAGA in Heidelberg bezogen werden kann. (ZAng. 1892. 261—62. 1/5.) BODLÄNDER.

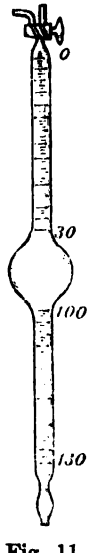


Fig. 11.

v. Mierzynski, *Über die Bedeutung der Günzburg'schen Probe auf freie Salzsäure.* Eine primäres Calciumphosphat enthaltende wss. Lsg., welche frei von HCl und H_2SO_4 war, Lackmus rötete, Kongorot, Methylviolett, Tropäolin und Methyl-

orange nicht veränderte, lieferte, mit Phloroglucin-Vanillin oder Resorcinzucker vorsichtig abgedampft, den charakteristischen roten Spiegel. Da die Lsg. überhaupt chlorfrei war, so fällt auch der Einwand fort, als ob die aus den Chloriden durch saures Phosphat in Freiheit gesetzte HCl die Spiegelbildung bewirkt hätte. Die Thatsache erklärt die Fälle, wo trotz Abwesenheit von HCl die GÜNZBURG-BOAS'sche Rk. doch eintrat, und schränkt die diagnostische Bedeutung dieser Rkk. insofern ein, da saure Erdphosphate einen sehr häufigen Bestandteil des Mageninhaltes ausmachen. (Ckl. **13**. 433—24. 28/5. Warschau.) PROSKAUER.

W. Seifert, *Zur Bestimmung des Chlors im Wein.* NESSLER u. BARTH empfahlen an Stelle der Gewichtsanalyse die VOLHARD'sche Methode in modifizierter Form als Tüpfelanalyse bei dem mit Tierkohle entfärbten Wein. Vf. wendet auch die VOLHARD'sche Methode an, benutzt aber nicht den Wein direkt, sondern die mit HNO_3 angesäuerte Asche des mit Na_2CO_3 neutralisierten Weines. Resultate zwar etwas niedriger als diejenigen der Gewichtsanalyse, aber hinreichend genau für die Beurteilung. (ZA. **31**. 186. Klosterneuburg. k. k. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

Vincent Edwards, *Die Bestimmung des Stickstoffes.* Um auch den Nitratstickstoff für die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL in NH_3 überzuführen, reduziert man mit Zink in saurer Lsg. Um die Erhitzung schneller und gefahrloser vornehmen zu können, führt man sie in einem eisernen verzinnten Kolben aus; eine gewisse Menge NH_3 bildet sich immer, wie der Vf. annimmt, durch Einw. von Luftstickstoff auf das feuchte Eisenoxyd der Flasche, und diese Menge mufs durch einen leeren Versuch ermittelt und von den Ergebnissen der Analyse in Abzug gebracht werden. (ChN. **65**. 241. 13/5.) BODLÄNDER.

Luigi Carcano, *Bestimmung des Stickstoffs und der Eiweifsstoffe in Milch und Milchprodukten.* Vf. hat die KJELDAHL'sche Methode mit der DUMAS'schen verglichen und findet die erste viel praktischer und handlicher für diesen Zweck. Aufserdem teilt Vf. noch einige Bestimmungen der Gesamteiweifsstoffe nach RITTHAUSEN mit. (Staz. **22**. 261—63. März.) SACHSSE.

J. L. B. van der Marck, *Über die kolorimetrische Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser.* Nach Beobachtungen des Vf. ist die Methode, die Salpetersäure des Trinkwassers durch Behandeln des Trockenrückstandes von 100 ccm mit Phenol und Schwefelsäure in Pikrinsäure überzuführen, mit Ammoniak zu neutralisieren und dann kolorimetrisch zu bestimmen, völlig unsicher, besonders bei höherem Salpetergehalt. (Ned. Ph. **4**. 110—13.) MUHLERT.

C. Guldenstern Egeling, *Über die kolorimetrische Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser* Vf. hält gegenüber v. D. MARCK (s. o.) die Brauchbarkeit der kolorimetrischen Salpetersäurebestimmung aufrecht, empfiehlt aber, bei starkem N_2O_5-Gehalt weniger Trinkwasser zur Trockne zu verdampfen. (Ned. Ph. **4**. 113—14.) MUHLERT.

Henrik Wdowiszewski, *Eine genaue Phosphorbestimmung im Stahl in zwei Stunden.* Vf. schlägt folgendes kombinierte Verf. unter Benutzung der vorhandenen Methoden vor: 2—5 g Stahl werden in einem Erlenmeyerkolben von 300—500 ccm Inhalt in 30—75 ccm HNO_3 (D. 1,2) gel. Nach erfolgter Lsg. wird die Fl. zum Sd. erhitzt und mit 10—25 ccm einer Lsg. von 10 g $KMnO_4$ im l versetzt. 25 ccm dieser Lsg. brauchen zur völligen Zers. 10 ccm konz. HCl. Das Sd. wird so lange fortgesetzt, bis das MnO_2 nach dem Abheben des Kolbens vom Feuer schnell zu Boden fällt. Nunmehr werden, die Wände des Kolbens umgiefsend, auf 1 g Stahl 2 ccm konz. HCl zugegeben und das Sd. weitere 20 Minuten fortgesetzt, bis alles MnO_4 gel., u. alles Cl verjagt ist. Die Lsg. sei ganz klar u. chlorfrei. Zur Neutralisation der Lsg. wird nach A. E. EMMERTON unter öfterem Umschütteln starkes

NH_3 zugesetzt, bis die Fl. zu einer steifen Gallerte gesteht, alsdann werden noch einige ccm NH_3 zugefügt, so dafs die Fl. stark nach NH_3 riecht. Hierauf wird allmählich mit starker HNO_3 versetzt, bis der Inhalt dünnflüssiger wird, u. wenn der Nd. gel. ist, noch etwas HNO_3 zugegeben.

Die so erhaltene Lsg. wird auf 85° erwärmt, mit 25—30 ccm NH_4-Molybdat versetzt u. der Kolben mit einem Glasstopfen verschlossen. Danach wird anfangs gelinde, unter 2—3maligem Abnehmen des Pfropfens, geschüttelt u. dann, nach Umwickeln mit einem Tuch, 5 Minuten lang heftig. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Fällung eine vollständige. — Der Nd. wird mittels Saugpumpe abfiltriert, zuerst mit 15%ig. NH_4NO_3 u. dann 2—3mal mit W. gewaschen. — Der weitere Gang des Verfs. gründet sich auf das Titrierverf. von E. Tilo. Der gelbe ausgewaschene Nd. wird in einen Kolben gebracht, das Filter mittels Glasstabes zerrissen u. mit 6—10 ccm auf P titriertem NH_3 übergossen. Nach erfolgter Lsg. wird mit W. verd., einige Tropfen Lackmustinktur zugegeben u. der Überschufs an NH_3 mit HCl zurücktitriert. 1 ccm HCl entspreche ganz genau 1 ccm NH_3. Beide Büretten sind in 25 ccm geteilt u. jeder ccm in 30 Tle. $^1/_{30}$ der NH_3-Lsg. entspricht 0,001 178% P. — Die Resultate dieses Verfs. decken sich fast absolut mit denen der Gewichtsanalyse. (St. **12**. 381. Kulebaki. Eisenwerk.) Hefelmann.

H. A. Huston, *Einwirkungen von Ammoniumcitrat auf reichhaltiges Aluminiumphosphat.* Unter sonst gleichen Bedingungen stieg bei Verlängerung der Digestionsdauer von $^1/_2$ Stunde auf 10 Stunden die Menge der durch Ammoniumcitrat bei 65° in Lsg. gebrachten Phosphorsäure von 46,75 auf 93,85% der gesamten P_2O_5. Schwankte die Temperatur der Digestion bei gleich langer Einw. (30 Minuten) von 40 bis 85°, so wurden 4,79—87,90% der gesamten P_2O_5 gel. Wurden mit gleich viel Ammoncitrat (100 ccm) bei 65° 30 Min. lang Mengen von Aluminiumphosphat digeriert, die von $^1/_2$ g bis 10 g variierten, so gingen 36,9—62,9% der gesamten P_2O_5 in Lsg.; der Vf. hält es für möglich, dafs eine Lsg. von Aluminiumphosphat in Ammoniumcitrat ein gröfseres Lösungsvermögen hat, als Ammoniumcitrat. Wurden durch eine neutrale Lsg. 46,10% P_2O_5 gel., so erhöhte Beifügung von steigenden Mengen Ammoniak die aufgelöste Menge bis auf 66,6% und Zufügung steigender Mengen Säure erniedrigte die gel. Menge bis auf 37,21%. (Proc. of the I. Conv. of Agricult. Chem. Washington; ChN. **65**. 241—42.) Bodländer.

J. B. Coleman und **J. D. Granger**, *Die maſsanalytische Bestimmung von Calciumphosphat mit Hilfe von Uranlösung.* Wendet man zur Titerstellung von Uranlsg. Natriumphosphat an, so erhält man zu geringe Resultate bei Titrierung von Calciumphosphatlsgg. Besser ist es, gefälltes Calciumphosphat, dessen Gehalt an P_2O_5 gewichtsanalytisch bestimmt worden ist, zur Titerstellung anzuwenden. Die Menge freier Essigsäure in der Phosphatlsg. mufs möglichst klein sein, weil ein Überschufs die Endrk. verzögert. (JSI. **11**. 328. Nottingham Section [31/3.*].) Bodländer.

Giuseppe Venturoli, *Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure.* Der nötige Apparat besteht aus einem 300—400 ccm fassenden Ballon, in den man ein bekanntes Volum der Fl., die Cyanwasserstoffsäure enthält, hineinbringt. Der Ballon ist mit einem dreimal durchbohrten Stopfen geschlossen, der in diesen Durchbohrungen ein Trichterrohr mit Glashahn und zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren trägt. Durch die eine dieser Röhren wird reiner Wasserstoff zugeleitet, die andere steht mit einem Gefäfse in Verb., in dem sich $^1/_{10}$ normale Silbernitratlsg. befindet. Man treibt nun durch den H-Strom die Cyanwasserstoffsäure in die Silberlsg. und titriert dann diese Lsg. mit Ferrocyankalium (vgl. **90**. II. 168). Aus der Verminderung des Silbers berechnet man die Menge der Cyanwasserstoffsäure. Handelt es sich nicht um freie Cyanwasserstoffsäure, sondern um Cyanide, so bringt man durch das Trichterrohr verd. Schwefelsäure oder Weinsäure in den Ballon und verfährt wie vorher. Handelt es

sich um Cyanquecksilber, das nur in Ggw. von Chloriden durch verd. Säuren zers. wird (vgl. **87**. 1414), so ändert man den Vers. wie folgt ab. Man behandelt die Fl. in dem von dem übrigen Apparat abgenommenen Ballon mit etwas überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser, um die Cyanwasserstoffsäure frei zu machen, macht mit Weinsäure sauer, um dieselbe Säure aus den durch Säuren zersetzbaren Cyaniden frei zu machen, und neutralisiert mit frisch gefälltem Calciumcarbonat, um Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure zu binden, wenn diese vorhanden sind. Dann verbindet man den Ballon mit dem Reste des Apparates, leitet aber das Gas zunächst durch salpetersaures Wismut, das die Eigenschaft hat, Cyanwasserstoff nicht zu binden, dagegen den H_2S festhält (vgl. **89**. II. 391). (Or. **15**. 85—88. März. Bologna. Pharm. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

W. P. Barba, *Bemerkungen zur Abfiltrierung des Kohlenschwammes.* Beim Behandeln des *Eisens* mit Kupferammoniumchlorid behufs Abscheidung des C wird letzterer, zumal bei geschmiedetem u. bei in Öl gehärtetem oder angelassenem Stahl, häufig in schleimiger, schwer filtrierbarer Form gefällt. Man vermeidet diesen Übelstand, wenn man die Fl. nach beendeter Lsg. 15 Minuten stehen läfst; die Fl. nach dem Absitzen des Nd. dekantiert u. nun zu dem Rest aufgeschlämmten Asbest setzt. Die Asbestfäserchen verhindern das Zusammenkleben der C-Teilchen u. ermöglichen schnelles Filtrieren. (St. **12**. 380—81.) HEFELMANN.

D. Vitali, *Maſsanalytische Bestimmung der alkalischen Erden und einiger schwerer Metalle.* Vf. fällt die Lsgg. der Salze der Erdmetalle mit einer titrierten Lsg. von Natriumcarbonat unter Zusatz von etwas alkohol. Lsg. von Phenolphtaleïn. Der geringste Überschufs des Carbonats färbt die Fl. violett. Die Lsg. der Erdmetallsalze mufs natürlich neutral sein. Umgekehrt kann man auch die Methode anwenden, um alkal. Carbonate mit $BaCl_2$ zu titrieren, wobei man letzteres so lange hinzufliefsen läfst, bis die Entfärbung des Phenolphtaleïns eingetreten ist. Aufser den alkal. Erden kann man auf diese Weise auch schwere Metalle titrieren, die von Alkalicarbonaten vollständig gefällt werden, wie Silber, Kadmium und Mangan, die neutrale Carbonate bilden, und Blei, Zink und Magnesia, die Hydrocarbonate bilden. (Or. **15**. 81—85. März. Bologna. Pharm. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Giambattista Franceschi, *Maſsanalytische Bestimmung des Goldes.* Die Ausfällung des Goldes wird durch eine Lsg. von Zinnoxydul bewirkt. Der Endpunkt wird entweder mit Phosphormolybdänsäure erkannt, die mit dem geringsten Überschusse der Zinnoxydullsg. sich blaufärbt, oder mit einem Gemische von Eisenoxydsalz und Ferricyankalium. In diesem Falle tritt mit überschüssigem Zinnoxydul sofortige Blaufärbung ein, weil sich Berliner Blau bildet. Die Titerflüssigkeit mufs frisch nach der Methode von LENSSEN bereitet sein. Man l. reines Zinn in konz. HCl in einer CO_2-Atmosphäre auf und setzt zu der Lsg. eine gesättigte Lsg. von Seignettesalz und einen kleinen Überschufs von reinem Natriumdicarbonat. Die Rk. zwischen dem so erhaltenen Stannit und dem Goldchlorid ist:

$$3K_2SnO_2 + 2AuCl_3 + 3H_2O = 3K_2SnO_3 + 2Au + 6HCl.$$

Man bereitet die Lsg. so, dafs sie in 1000 ccm 11,4 g des Stannits enthält, und dafs folglich durch 1 ccm 0,006 53 g Gold gefällt werden. Hierzu mufs man 5,9 g metallisches Zinn auflösen. Da aber die Lsg. leicht veränderlich, und das angewandte Zinn nie ganz rein ist, so erhält man bei der genauen Einhaltung dieser Menge meist eine Fl. von zu geringem Wirkungswert. Man thut daher besser, mehr Zinn als berechnet aufzulösen, die fertige Lsg. dann mit Jod zu bestimmen und in der gewünschten Weise zu verdünnen. Zur Erkennung der Endreaktion bei der Titrierung des Goldes bringt man einen Tropfen der Fl. auf Filtrierpapier und setzt dazu einen Tropfen Phosphormolybdänsäure. Die oben erwähnte Endreaktion mit Eisensalz ist weniger scharf. (Or. **15**. 112—15. April. Bologna.) SACHSSE.

A. Rosenheim u. **C. Friedheim**, *Eine neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure.* Vanadinsäure wird durch Oxalsäure vollständig zu Vanadyl nach der Gleichung reduziert:

$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 = V_2O_4 + H_2O + 2CO_2.$$

Durch Wägung der in einem FINKENER'schen Zersetzungsapparat entwickelten CO_2 läfst sich die Menge der Vanadinsäure bestimmen, und diese Bestimmung wurde mit bestem Erfolg bei der Untersuchung von Vanadaten in Ggw. von Phosphorsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure durchgeführt. Fällt man nach dem Eindampfen zur Zerstörung der Oxalsäure und der Oxydation durch HNO_3 und Neutralisation mit NH_3 die Säuren durch Mercuronitrat, so kann man aus einer Probe gleichzeitig im Filtrat die Basen bestimmen. (Ztschr. f. Anorg. Ch. **1**. 313—17. Berlin. 21/5.)

BODLÄNDER.

Ed. Donath und **Fr. Eichleiter**, *Die Veraschung von Zuckerfabrikaten nach dem Verfahren von Alberti und Hempel.* (Vgl. **91**. II. 601.) Nach diesem Verfahren werden die betreffenden Objekte mit einer gewogenen Menge Quarzpulver gemischt und dann in der Muffel verascht. Zur Prüfung dieses Verfs. haben Vff. zunächst das Verhalten von Quarzpulver und reinem Zucker auf schwefelsaures Kali und Natron sowie auf Chlorkalium und Chlornatrium in der Hitze des einfachen BUNSEN'schen Gasbrenners und in der WIESENEGG'schen Gasmuffel untersucht. Die beobachteten Gewichtsabnahmen nach einer Zeit, die gerade zur völligen Veraschung notwendig war, waren in allen Fällen beträchtlicher, als ALBERTI und HEMPEL angeben, und es scheint daher, dafs die Umsetzungen der Alkalisulfate und Chloride mit SiO_2 und organischen Substanzen doch ziemlich stark erfolgen, wenn blofs die genannten Substanzen aufeinander wirken. Um nun zu sehen, ob auch bei der Veraschung von Zuckerfabrikaten mit Quarz derartige Verluste an Schwefelsäure und Chlor stattfinden, wurden in der sorgfältigst erhaltenen Normalasche einer Füllmasse die Gehalte an Schwefelsäure und Chlor bestimmt u. ebenso in der in der Muffel erhaltenen Quarzasche desselben Prod. Wenn nun auch die Resultate dieser Verff. nicht durchweg befriedigende Übereinstimmung zeigen, so ist doch aus denselben zu ersehen, dafs, während beim Glühen von reinen Alkalisulfaten und Chloriden mit Quarz und reinem Zucker ziemlich beträchtliche Gewichtsverluste stattfinden, dies nicht der Fall ist, wenn Zuckerfabrikate selbst mit Quarz verascht werden. Es läfst sich dies vielleicht dadurch erklären, dafs in den Zuckerindustrieprodd. neben Alkalisulfaten und Chloriden auch Carbonate zum Teil vorhanden sind, zum Teil sich während der Veraschung bilden. Wenn nun auch SO_2 und HCl entstanden sein sollten, so werden diese durch die Carbonate sofort gebunden und die Sulfite zu Sulfaten oxydiert.

Weiter wurden nun in 20 verschiedenen Prodd. der Zuckerindustrie genau nach den Angaben von ALBERTI und HEMPEL die Quarzaschen bestimmt, wobei die Resultate ganz befriedigende Übereinstimmung zeigten. Hierin liegt ebenfalls ein Beweis, dafs die Veraschung mit Quarzpulver nennenswerte Verluste an Schwefelsäure und Chlor nicht bewirkt. Wie schon von anderer Seite hervorgehoben wurde, werden die Nitrate der Zuckerfabrikate beim Glühen mit Quarz völlig zers. Indes kommt der Nitratgehalt bei den deutschen und österreichischen Fakrikaten wenig in Betracht. Selbst wenn man jedoch diesen Einwand teilweise bestehen läfst, so kann man doch schon jetzt annehmen, dafs nach der ALBERTI-HEMPEL'schen Veraschungsmethode die Mengen der anorganischen Bestandteile der Zuckerfabrikate sich genauer bestimmen lassen, als nach der üblichen Sulfataschenbestimmung, und dafs demnach die Mengen der organischen Nichtzuckerstoffe unter Zuziehung des Polarisationsergebnisses und der Wasserbestimmung mit sehr annähernder Genauigkeit sich ermitteln lassen. (ÖU. **21**. 281—86. 22/5.)

SACHSSE.

Béla von Bittó, *Über eine Reaktion der Aldehyde und Ketone mit aromatischen Nitroverbindungen.* Wie Nitroprussidnatrium lassen sich auch aromatische Nitroverbindungen als Reagens auf Aldehyde u. Ketone verwenden. Diese Farbenreaktionen sind jedoch nur beim m-Dinitrobenzol und der Pikrinsäure mit jenen mittels Nitroprussidnatrium erhaltenen einigermafsen ähnlich, wenn man davon absieht, dafs die Pikrinsäure immer nur orangegelbe Färbungen giebt. Formulieren läfst sich die Rk. in dem Satz: Aldehyde und Ketone der Fettreihe, sofern sie eine nicht substituierte CH_n—CHO- oder CH_n—CO-Gruppe enthalten, ferner die sogenannten gemischten Ketone, die aromatischen Aldehyde, welche auch noch ein zur Fettreihe gehöriges Radikal enthalten, geben die Rk. — Zur Ausführung der Rk. wurden bei flüssigen Aldehyden und Ketonen in diesen einige Krystalle der bezüglichen Nitroverbb. gelöst. Zur Lsg. fester Körper diente absol. A. Nach der Lsg. wurden einige Tropfen Kalilauge (D. 1,14) hinzugefügt. Die Färbungen mit Aldehyden u. Ketonen waren bei: 1. m-Dinitrotoluol, königsblau (schlägt beim Ansäuern mit Essigsäure in violettrot um, blaue Farbe schon durch Alkali allein). 2. α-Dinitronaphtalin, schwach rosa. — 3. β-Dinitronaphtalin, wie α-Verb. — 4. *m-Dinitrobenzol*, violettrot, resp. kirschrot, resp. intensiv rot; (die einzelnen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt). — 5. Trinitroxylol, grün, (tritt schon mit Alkali allein ein). — 6. *Pikrinsäure*, orangegelb, (durch Säuren noch intensivere Färbung). — Kreatinin giebt nur mit Pikrinsäure Rk., (die orangegelbe Färbung wird hier durch Ansäuern mit organischen Säuren farblos). — Indol mit der NH-Gruppe giebt Färbung, welche von Mineralsäuren nicht verändert wird. (A. **269**. 377—82. 9/5. [15/2.] Budapest. Lab. von Prof. L. LIEBERMANN.) WACHTER.

L. van Itallie, *Eine Reaktion auf Antipyrin.* Antipyrin, einige Augenblicke mit Salpetersäure von ca. 25% gekocht, giebt eine kirschrote Färbung, die durch Ammoniak in Gelb übergeht. (NedPh. **4**. 7—8.) MUHLERT.

Luigi Fabris, *Nachweis von Atropin.* Ein herzkranker Mann, der mit Injektionen von Strychninnitrat behandelt wurde, erhielt eines Tages irrtümlicher Weise eine Injektion von Atropinsulfat und starb daran. Zur Unters. standen verschiedene Körperteile und Harn des Verstorbenen zu Gebote. Da übrigens die Ggw. beider Alkaloide aus anderen Umständen sichergestellt war, so handelte es sich bei der Unters. mehr um die Methodik, d. h. um den Nachweis, ob und wie beide Alkaloide, wenn sie gleichzeitig vorhanden sind, sich entdecken lassen, bezw. wie weit die Ggw. des einen die Rkk. des anderen verdecken kann. Die Prüfung ergab, dafs alle Rkk. auf Alkaloide überhaupt sicher eintraten, dafs aber die speziellen Rkk. auf beide Alkaloide negativ ausfielen. Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, mischte Vf. Strychnin- und Atropinlsgg. in verschiedenen Mengen und prüfte dann die Rk. des Gemisches. Es folgt aus diesen Verss., dafs Strychnin in Ggw. von Atropin dessen Rkk. verdeckt, wenigstens wenn das Atropin sich nicht im Vergleiche zum Strychnin in aufserordentlich grofser Menge befindet. Hat man daher ein Gemisch von beiden Alkaloiden, das sich seiner kleinen Menge wegen nicht trennen läfst, so kann man auf chemischem Wege negative Resultate erhalten, und es bleibt daher zum Nachweis der Alkaloide nur die physiologische Wirkung übrig. (Gz. **22**. I. 347 bis 50. 30/4. Padua.) SACHSSE.

P. Woltering, *Aldehyd im Äthylalkohol.* Vf. bespricht zunächst den *Nachweis von Aldehyd* in geistigen Getränken. Bei dem Nachweis mit ammoniakalischer Silberlsg. nach LIEBIG-TOLLENS (B. **15**. 1637) vermeidet er die durch gleichzeitige Reduktionswirkung anderer Bestandteile mögliche Täuschung dadurch, dafs er den Aldehyd aus dem Untersuchungsobjekt durch einen Luftstrom fortsaugt und diesen dann, damit beladen, durch die Silberlösung streichen läfst. Andere in betracht kommende flüchtige Körper, wie Aceton, Amylalkohol, ätherische Öle sind dabei

ohne Einw. Der Aldehyd ist noch bei einer Verdünnung 1 : 200 000 nachweisbar. Weiter empfiehlt Vf. *Gayon's Reagens* (Cr. **105**. 1019), nämlich durch SO_2 entfärbte Fuchsinlösung. Empfindlichkeit: 1 : 100 000. Mit Hilfe dieser Rk. bestimmt Vf. den Aldehyd quantitativ-kolorimetrisch. Er findet so für Genever im Mittel 0,042% Aldehyd, für gew. Kornschnaps 0,0283%. Der höhere Gehalt des ersteren ist, wie besondere Versuche des Vf. beweisen, auf die längere Behandlung desselben mit Kohle zurückzuführen. Der Aldehyd bildet sich schon bei der Gärung selbst, Dest. und Berührung mit der Luft vermehren den Aldehydgehalt nicht. Es beruht nach dem Vf. die Aldehydbildung überhaupt nicht auf Oxydation von Alkohol, sondern auf Reduktion von Essigsäure oder höheren Fettsäuren. (Ned.Ph. **4**. 18—33. und 40—49.) MUHLERT.

H. Chr. Geelmuyden, *Über quantitative Bestimmung der Harnsäure.* Wissenschaftlichen Anforderungen entspricht bisher nur die Methode von G. SALKOWSKI (ZA. **24**. 637), die bekanntlich darauf beruht, dafs das Magnesiumsilberurat in ammoniakal. Fl. unl. ist. Die Harnsäure des Harns wird mit einem Gemisch aus ammoniakal. Ag-Lsg. u. Magnesiamischung gefällt u. aus dem Nd. wird durch Zers. mit H_2S die reine Säure isoliert u. gewogen. Leider werden Xanthinkörper mit der Harnsäure als Ag-Verbb. gefällt, und weiterhin mufs eine Korrektur für die im Filtrat u. Waschwasser gel. Harnsäure, konventionell 0,48 mg pro 10 ccm Fl., angebracht werden, deren Richtigkeit nicht unter allen Umständen behauptet werden kann. E. LUDWIG hat die SALKOWSKI'sche Methode dahin abgeändert, dafs das Ag-Urat mit NaHS zers. wird, wodurch einerseits etwas S und Ag_2S auf das Filter gelangt u. als Harnsäure gewogen wird, während andererseits die alk. Fl. zers. auf die Harnsäure einw., was nach DRECHSEL schon längst bekannt ist. Vf. hat statt der Wägung der Harnsäure diese stets aus ihrem nach KJELDAHL bestimmten N-Gehalt ($C_5H_4N_4O_3$ enthält $33^1/_3$% N) ermittelt, und zwar unter Berücksichtigung des N-Gehaltes der Filter. Aus dem N-Gehalt der nach der SALKOWSKI-LUDWIG'schen Methode abgeschiedenen Harnsäure wurden stets 3—10 mg weniger erhalten als durch Wägung, Vf. hält aber die ersteren Werte für die richtigeren. Bei Verss., eine neue Methode zur Bestimmung der Harnsäure aufzufinden, bemühte sich Vf. vergeblich, diese Bestimmung an die Isolierung charakteristischer Spaltungsprodd. zu knüpfen, u. gelangte schliefslich zur Abscheidung der Harnsäure in Form ihres „sauren Ba-Salzes". Auch diese Unterss. führten nicht zum gewünschten Ziele. — Harnsäure wird, wenn sie als reines saures Na-Urat gel. ist, durch $BaCl_2$ vollständig ausgefällt, wie die N-Bestimmung des Nd. erwies. Wurde nun diese Fällung im Harn vorgenommen, so lieferte die N-Bestimmung in dem gut ausgewaschenen Nd. unter Umständen ebenso unsichere Werte als das SALKOWSKI'sche Verf. NH_3 oder P_2O_5 waren nicht die Ursache der unvollständigen Fällung, wie durch besondere Versuchsreihen ermittelt wurde, sondern es wurde im Gegenteil wahrgenommen, dafs als Hauptfaktoren bei der $BaCl_2$-Fällung die Rk. und die Konzentration des Harnes in Frage kommen. Die Fällung geschehe im neutralisierten u. nicht verd. Harne. Der Niederschlag enthält dann neben anderen N-haltigen Körpern auch die Harnsäure. Der Harn ist zu diesem Zwecke mit so viel NaOH vorsichtig zu versetzen, bis Lackmuspapier auch beim Trocknen blau bleibt. Man fällt den Harn alsdann mit $BaCl_2$, wäscht den Nd. mit k. W. aus u. löst den Nd. in sd. verd. HCl. Es hinterbleibt ein N-haltiger Rückstand, dessen Natur Vf. nicht ergründet hat. Die sauren Filtrate (aus 50 ccm Harn) wurden bis auf 15 ccm eingedampft u. über Nacht stehen gelassen u. die ausgeschiedene Harnsäure darauf durch ihren N-Gehalt bestimmt. Auch hierbei wurden 4 mg mehr als nach SALKOWSKI gefunden. (ZA. **31**. 158—80. Christania. Physiol. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

G. Fleury, *Über die Bestimmung des Tannins.* Zum Fällen des *Tannins im Wein* benutzt Vf. das bei mäfsiger Temperatur getrocknete, fein gepulverte mit

10%ig. A. ausgewaschene u. darauf schwach mit Weinsäure angesäuerte Hühnereiweifs. Man beläfst die tanninhaltige Fl. mit einer Menge dieses Eiweifs von bekanntem Trockengewicht 48 Stdn. lang unter öfterem Umschütteln, überzeugt sich mittels $FeCl_3$, dafs alles Tannin gefällt ist, u. filtriert das Eiweifs samt Tannin ab, wäscht mit 10%ig. A. aus u. trocknet bei 100°. — Das Tannin der Galläpfel kann auf diese Weise nicht bestimmt werden. (JPCh. [5] **25**. 499—500. 15/5.) HEFELMANN.

E. Biernacki, *Über den Wert von einigen neueren Methoden der Mageninhaltuntersuchung, insbesondere über das chlorometrische Verfahren von Winter-Hayem.* Vf. weist durch seine Verss. nach, dafs das WINTER-HAYEM'sche Verf. ganz falsche Resultate betreffs der ganzen HCl-Menge im Mageninhalt liefert. Es wurden mit dem Verf. meist viel gröfsere Werte der Gesamtmenge von HCl gewonnen, als nach SJÖQVIST-JAKSCH und nach LEO. Die chlorometrische Methode berücksichtigt nicht die Ggw. saurer Phosphate in den zu analysierenden Fll. Da ein gewisser Teil des Chlors beim Verkohlen in Ggw. letzterer verloren geht, so findet man stets weniger „fixes" Chlor, als thatsächlich darin vorkommt. Obwohl die SJÖQVIST'sche u. LEO'sche Methode auch Fehlerquellen besitzen, so mufs erstere doch als das beste Verf. bei wissenschaftlichen Mageninhaltsunterss. u. als ein Kriterium für andere Methoden gelten; das LEO'sche Verf. ist aber für klinische Zwecke sehr empfehlenswert. (Ckl. **13**. 409—16. 21/5. Warschau.) PROSKAUER.

A. Bourgougnon, *Kondensierte Milch.* Bei der Analyse von kondensierter Milch will man wissen, ob sie von Vollmilch oder von abgerahmter Milch abstammt. Man kann dazu folgenden Weg einschlagen. Es werde durch a, b, c, d und e das W., das Fett, die Eiweifsstoffe, Milchzucker und Aschenbestandteile in 100 g Milch bezeichnet. Setzt man zu dieser Milch xg Rohrzucker, und verdampft man von der ursprünglichen Wassermenge eine Menge ay, so wiegt die aus den 100 g Milch erhaltene kondensierte Milch jetzt $100 + x - ay$, und enthält zwar noch die gleiche absolute Menge an Fett, Eiweifsstoffen, Milchzucker und Asche, aber die relativen Mengen haben sich geändert. Bezeichnet man allgemein die Prozente der vier genannten Milchbestandteile in der ursprünglichen Mich mit θ u. in der kondensierten Milch mit θ', und setzt man $100 + x - y = D$, so hat man, wie leicht ersichtlich:

$$\theta' = \frac{100\,\theta}{D} \text{ und } \theta = \frac{D\theta'}{100} \text{ oder } D = \frac{100\,\theta}{\theta'}.$$

Daraus kann natürlich D gefunden werden, wenn θ u. θ' bekannt sind. Nimmt man z. B. den prozentischen Milchzuckergehalt der normalen Milch $d = 4\%$ an, und sei der prozentische Milchzuckergehalt der kondensierten Milch d' zu 10,1 g gefunden, so hat man:

$$D = \frac{100.4}{10{,}19} = 39{,}25.$$

Selbstverständlich kann man nun mit dem einmal gefundenen D auch die Werte für a, b, c und e, d. h. die Prozente Wasser, Fett, Eiweifsstoffe und Aschenbestandteile in der ursprünglichen Milch berechnen, so bald man a', b', c' und e', d. h. die Prozente derselben Stoffe in der kondensierten Milch bestimmt hat. Man hat nur in der Gleichung:

$$\theta = \frac{D\theta'}{100}$$

für θ' die gefundenen Werte von a', b', c, oder e' und für D die Zahl 39,25 einzusetzen und erhält so die Zus. der ursprünglichen Milch. (JAm. **13**. 160—67. Mai. 1891.) SACHSSE.

H. Boddé, *Beitrag zur Milchuntersuchung.* Milch von Kühen, die auch stark HNO_3-haltiges Wasser trinken, ist niemals HNO_3-haltig. Die bei der Prüfung (mit

Diphenylamin) verwandte Schwefelsäure soll absolut frei von Cl u. NO sein. (Ned. Ph. **4**. 67—68.) MUHLERT.

W. Niebel, *Nachweis des Pferdefleisches in Nahrungsmitteln.* Das Pferdefleisch ist von dem Fleische der anderen Schlachttiere durch einen starken Glykogengehalt und durch einen viel größeren Zuckerhalt ausgezeichnet. Zur Bestimmung des Glykogens im Pferdefleisch werden 50 g des letzteren mit 3—4% Ätzkali und dem vierfachen Gewicht W. völlig ausgekocht, die N-haltigen Substanzen durch HCl und Kaliumquecksilberjodid ausgefällt u. das Glykogen mit A. ausgeschieden. Der Glykogengehalt betrug im Pferdefleisch (3 Stunden bis 5 Tage) nach dem Schlachten zwischen 0,373—1,072%, beim Rindfleisch (½ Stunde bis 2 Tage alt) 0—0,204%, beim Schweine- und Hammelfleisch 0.

Vf. untersuchte auch auf Traubenzucker, und hierbei ergaben sich folgende Durchschnittswerte für die Zus. der Fleischsorten:

	Wasser	Glykogen	Traubenzucker	Gesamtkohlehydrate
		% der entfetteten Trockensubstanz		
Pferdefleisch (8 Tage alt) .	75,2—71,9%	4,79—2,39	1,96—0,83	6,19—3,80
Rindfleisch (1 Tag alt) . .	75,3 „	0—0,77	0,9 —0,31	1,03—0,31
Kalbfleisch (1 Tag alt) . .	78,8 „	0	1,23—1,03	1,23—1,03
Schweinefleisch (2 Tage alt)	73,8 „	0	0,98—0,48	0,98—0,48
Hammelfleisch	70,0—66,4 „	Spur—0	0,77—0,05	0,77—0,05

Als obere Grenze für den Gesamtkohlehydratgehalt der Fleischsorten setzt Vf. 1% der entfetteten Trockensubstanz. Auch für Würste hat dieselbe Grenze Giltigkeit. Durch Räuchern und Pökeln wird die Grenze nur unwesentlich verschoben, selbst wenn der Pökellake Rohrzucker zugesetzt wurde.

	Wasser	Fett	Glykogen	Zucker	Gesamtkohlehydrat
	Prozente	Prozente	auf % entfettete Trockensubst.		
Pferdefleisch	56,2	1,8	4,886	0,314	5,73
Gebratene Pferdeboulette . .	66,2	2,3	1,587	0,952	2,652
Geräucherter Pferdeschinken .	62,9	6,4	Spur	2,28	2,28
Gebrat. Beefsteak (Rindfleisch)	63,9	6,1	0	0,413	0,413
Mit Zuckerzusatz gepökeltes Rindfleisch	55,4	5,8	0	6,441	0,644
Mit Pferdefleisch verarbeitete Wurstsorten	15—50,5	23,5—32,3	0—2,62	1,27—4,73	1,54—5,61
Mit Rind- und Schweinefleisch bereitete Wurstsorten . . .	15,4—69,4	18—51,6	0	0,025—0,7	0,025—0,7

(Z. Fleisch- u. Milch-Hyg. **2**. 79; VNa. **6**. 442—44.) PROSKAUER.

H. R. Procter, *Notiz über die technische Analyse von Gambir etc. II.* (Vgl. **91**. II. 893.) Der Vf. giebt genaue Vorschrift über die Art der Probeentnahme, die Menge des angewandten Materials, die Darstellung der Extrakte, die Entfernung der Gerbstoffe durch Filtration über Hautpulver, Eindampfen, Trocknen, Aschebestimmung und Berechnung. (JSI. **11**. 329—31. Yorkshire Section [4/4.*].) BODLÄNDER.

Patente.

H. Erdmann, Halle a. S., *Darstellung von p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd.* Durch Einw. von starker Salpetersäure (78%) auf p-Chlorbenzaldehyd entsteht ausschliefslich m-Nitro-p-chlorbenzaldehyd. Zur Darstellung dieses Produktes wird 1 Teil p-Chlorbenzaldehyd in 6 Tln. konz. Schwefelsäure gelöst und allmählich 0,629 Tl. Salpetersäure von 78% bei 20—25° zugefügt; zum Schlufs erwärmt man ¼ Std. auf 80—90° und scheidet durch Eingiefsen in Eiswasser den Nitrokörper in krystallinischer Form ab. Derselbe läfst sich aus Chloroformlösung durch Zusatz von Ligroin in langen weifsen Nadeln vom F. 62° erhalten. (Pbl. **13**. 431. DRP. 62 180. 7/4. 91.)

H. Erdmann, Halle a. S., *Darstellung von m-Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure aus m-Nitro-p-chlorbenzaldehyd.* Beim Nitrieren von p-Chlorbenzaldehyd in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure von 78% erhält man glatt p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd. Derselbe tauscht das in Orthostellung zur Nitrogruppe stehende Chloratom leicht gegen andere Radikale aus; so wird durch Kochen mit einer wässerigen Lösung der doppelten Menge Natriumsulfid m-Nitrobenzaldehyd-p-sulfosäure erhalten; durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht daraus leicht die m-Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure. Der p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd krystallisiert aus viel heifsem Wasser in langen feinen weifsen Nadeln vom F. 62°; das durch Behandeln mit Sulfit daraus dargestellte m-Nitrobenzaldehyd-p-sulfosaure Natron wird aus wenig heifsem Wasser in glänzenden reichen Blättern mit 4 Mol. Krystallwasser erhalten. Die m-Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure ist in Wasser schwer löslich und bildet, daraus krystallisiert, lange, fast weifse Prismen.

Die beschriebenen Produkte lassen sich mit tertiären Basen zu Farbstoffen kondensieren. (Pbl. **13**. DRP. 61 843. 16/9. 90.)

Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Zimmtsäureguajacolester.* Unter dem Namen „Styracol" soll der Zimmtsäureguajacolester als Ersatz für Guajacol, Peru- und Tolubalsam in der Medizin Verwendung finden. Behufs Darst. dieses Prod. werden gleiche Moleküle Guajacol und Zimmtsäurechlorid zusammen zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, und die Masse wird dann aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper schm. bei 130°. Derselbe kann auch nach dem Verf. des Patentes Nr. 38 973 durch Einwirkung von Guajacol (bezw. Guajacolsalz) auf Zimmtsäure bei Ggw. von Phosphorpentachlorid, -oxychlorid, Sulfurylchlorid, Kohlenoxychlorid oder sauren Alkalisalzen erhalten werden. (Pbl. **13**. 426. DRP. 62 176. 17/9. 90.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung einer Mono- und einer Disulfosäure des 1.8-Amidonaphtols.* Das durch Verschmelzen der 1.8-Naphtylaminsulfosäure entstehende 1.8-Amidonaphtol liefert bei der Behandlung mit konz. Schwefels. je nach der Menge der Säure und der Höhe der Temperatur zwei verschiedene Sulfosäuren. Die Monosulfosäure entsteht bei der Einw. von 4 Tln. konz. Schwefelsäure bei 15—20°. Dieselbe ist in kaltem W. sehr wl. und krystallisiert aus der heifsen Lsg. in feinen weifsen Nadeln; mit Nitrit entsteht eine Diazoverb. Die Disulfosäure wird in der Weise dargestellt, dafs man 1 Teil Amidonaphtol mit 3 Teilen Schwefelsäure von 67° B. ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dieses Prod. wird aus der kalten wss. Lsg. durch Kochsalz abgeschieden. Durch Eisenchlorid wird die Lsg. blau gefärbt, die der Monosulfosäure blaugrün. Auch die Disulfosäure liefert eine Diazoverb. (Pbl. **13**. 431. DRP. 62 289. 8/11. 89.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung eines neuen Pyrazolons aus Krotonsäure und Phenylhydrazin.* Ebenso wie Zimmtsäure vereinigt sich auch Krotonsäure mit Phenylhydrazin zu einem Pyrazolon. Zur Darstellung werden 50 Tle. Krotonsäure mit 63 Tln. Phenylhydrazin im Ölbad auf ca. 150° erhitzt, bis die Wasserabspaltung aufhört. Die gelbrote Schmelze liefert beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol die harten Krystalle des Pyrazolons vom F. 84—85°. Der Körper löst sich in Wasser; mit Eisenchlorid entstehen in der Lsg. blaue Flocken, die sich in Chloroform mit intensiv blauer Farbe lösen. Die Verbindung zeigt antipyretische Eigenschaften. (Pbl. **13**. 426. DRP. 62 006. 11/10. 90.)

Schlufs der Redaktion: den 21. Juni 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. No. 2. 13. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Ostwald, *Chemische Fernewirkung.* (ZP. IX. 540—52. — C. **91**. II. 711.) ARENDT.

W. Ostwald, *Über mehrbasische Säuren.* (ZP. IX. 553—62. — C. **92**. I. 659.) ARENDT.

Berthelot und **Matignon**, *Verbrennungs- und Bildungswärme des Alkohols, der Ameisensäure und Essigsäure.* Vff. halten es für nötig, gewisse ältere Bestimmungen zu wiederholen, die nach anderem Verfahren als mittels der kalorimetrischen Bombe oder in den ersten Zeiten von deren Anwendung gewonnen wurden. Zu diesen einer Revision bedürftigen Körpern gehören: 1. *Äthylalkohol.* Zwei Bestimmungen ergaben für die Verbrennungswärme bei 13° 325,1 Cal. bei konstantem Volum u. 325,7 bei konstantem Druck. Diese Zahlen gelten für flüssigen A. Die Verbrennungswärme des gasförmigen A., bei 15° bei konst. Druck wird demnach 336,8 Cal. sein. Für die Bildung aus den Elementen hat man für flüssigen A. 69,9 Cal., für gasförmigen 59,8 Cal. und für gelösten 72,4 Cal. Aus älteren Bestimmungen hatte BERTHELOT die Verbrennungswärme bei konst. Druck zu 324,5 Cal. berechnet. Der Unterschied zwischen diesem Wert und dem neueren ist so gering, daſs sich in den darauf basierten Ableitungen für Alkoholderivate keine Änderungen nötig machen. 2. *Ameisensäure.* Zwei Verbrennungen ergaben für die Verbrennungswärme 62,8 Cal. bei konst. Vol. u. 62,5 Cal. bei konst. Druck. Hieraus folgt für die Bildungswärme aus den Elementen: C (Diamant) + H_2 + O_2 = CH_2O_2 100,3 Cal. für die feste Säure, 100,8 für die flüssige, 100,9 für die gelöste und 96 Cal. für die gasförmige Säure bei +100° oder ungefähr +90 Cal. bei +200°. 3. *Essigsäure.* Zwei Best. ergaben für die Verbrennungswärme 209,4 Cal. bei konst. Druck und Volum. Diese Zahl ist kaum von 210,3 Cal. (FAVRE u. SILBERMANN) verschieden. Hieraus folgt für die Bildungswärme aus den Elementen 119,7 Cal. für die feste Säure, 117,2 Cal. für die flüssige, 117,6 für die gelöste und 112,1 für die gasförmige Säure bei 120° oder 107,1 Cal. für die gasförmige Säure bei 250°. (Cr. **114**. 1145—49. [23/5.*].) SACHSSE.

C. Matignon, *Substitutionen am Kohlenstoff und am Stickstoff.* BERTHELOT hat vor längerer Zeit gezeigt, daſs die Ersetzung von Wasserstoff durch ein Alkoholradikal die Verbrennungswärme der Verb. um ungefähr 155 Cal. für CH_2 vermehrt. Vf. hat dagegen gezeigt (**92**. I. 10), daſs diese Vermehrung nicht dieselbe ist, wenn das Alkoholradikal, statt an C gebunden zu sein, an N gebunden ist. Die Verbrennungswärme steigt in diesem Falle um 163—165 Cal., liegt also um 8—9 Cal. höher, als in dem ersten Falle. Da bei der Bindung des Radikals an C der Austausch der Valenzen zwischen identischen Atomen, bei der Bindung an N aber zwischen verschiedenen Atomen, C—N, erfolgt, so liegt vielleicht hierin der Unterschied in den Verbrennungswärmen begründet. Die Nitroverbb. gestatten, die Frage zu lösen. Wenn die NO_2-Gruppe an N gebunden ist, so hat man Austausch identischer Valenzen, N — NO_2, ist sie an C gebunden, so sind die Valenzen verschieden, C — NO_2. Ist nun der ausgesprochene Gedanke richtig, so muſs die ins Spiel tretende Energie in dem ersten Falle gröſser sein, als im zweiten, oder anders ausgedrückt, die Bindung der substituierten Gruppe an N muſs beständiger sein, als die Bindung an C, umgekehrt wie bei den Alkoholradikalen.

Die Entstehungsgleich. der Nitroverbb. mit Bindung an C, den einzigen, die bis jetzt untersucht worden sind, ist:

I. RH fest + NO_3H flüssig = RNO_2 fest + H_2O flüssig + 36 Cal.

Vf. hat nun das Guanidin, $NH{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}$, und sein Mononitroderivat thermisch untersucht. In dem letzten muſs die NO_2-Gruppe notwendig an N hängen:

II. CN_3H_5 fest + HNO_3 flüssig = $CN_3H_4(NO_2)$ fest + H_2O flüssig + 30,3 Cal.

Alle untersuchten Nitroverbb., wo die substituierte Gruppe am C hängt, geben also nach Gleichung I nahe 36 Cal., das Nitroguanidin, wo NO_2 an N gebunden ist, giebt unter gleichen Umständen nur 30,3 Cal. oder etwa 6 Cal. weniger. Man darf also die Ursache nicht in der Thatsache suchen, daſs die Valenzen von identischen oder verschiedenen Elementen herrühren. Im Gegenteil, das Gesetz, das für Substitutionen durch Alkoholradikale gilt, gilt auch für Substitutionen durch die Nitrogruppe: Die Einführung einer NO_2-Gruppe, die an N gebunden ist, vermehrt die Verbrennungswärme viel stärker, als die Substitution desselben Radikals mit C-Bindung. (Cr. **114**. 1197—99. [23/5.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

O. Döbner, *Über wechselseitige Übergänge zwischen der Fettreihe und Benzolreihe.* Durch längeres Kochen einer Mischung von 1 Molekül eines beliebigen Aldehyds mit 3 Molekülen Brenztraubensäure und Barytwasser entstehen neben Oxalsäure symmetrische Alkylisophtalsäuren (vgl. **91**. II. 161):

$$RCHO + 3CH_3CO.CO_2H + H_2O = C_6H_3{<}^{R}_{(CO_2H)_2} + C_2O_4H_2 + 3H_2O + H_2.$$

So erhält man mittels Benzaldehyd *Diphenylisophtalsäure;* ferner wurden in analoger Weise die Aetyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Furfuryl- u. Cuminylisophtalsäure gewonnen. Da die Alkylisophtalsäure beim Erhitzen mit Kalk die Alkylbenzole und CO_2 liefern, so ist dadurch gleichzeitig eine Synthese der aromatischen KW-stoffe aus der Fettreihe angehörenden Substanzen gegeben.

Durch 1—2%ige Permanganatlsg. bei 0° werden einige Benzolderivate zu Fettkörpern oxydiert; so liefert Phenol inaktive Weinsäure und Oxalsäure:

$$C_6H_5OH + O_3 + H_2O = C_4H_6O_6 + C_2O_4H_2.$$

Auch Salicylsäure, sowie die zweiatomigen Phenole werden durch Permanganat zerlegt. (VDN. 1891. 97—98. Halle.) BODLÄNDER.

G. Massol, *Dibrommalonsäure.* Die Säure wurde durch direkte Einw. von Brom in Chlf.-Lag. auf wasserfreie Malonsäure dargestellt.

$C_3H_2Br_2O_4$ fest + H_2O (4 l) = $C_3H_2Br_2O_4$ gelöst . . . . . +2,02 Cal.
$C_3H_2Br_2O_4$ (1 Mol. = 4 l) + KOH (1 Mol. = 2 l) = $C_3HKBr_2O_4$ +15,49 Cal.

Das saure Dibrommalonat l. sich unter Wärmeabsorption in W.: 1 Mol. in 6 l = −5,60 Cal.

$C_3H_2Br_2O_4$ (1 Mol. = 4 l) + 2KOH (1 Mol = 2 l) = $C_3K_2Br_2O_4$ gelöst + 29,44 Cal.

Lösungswärme des neutralen Salzes (1 Mol. = 8 l) = −9,44 Cal.

$C_3H_2Br_2O_4$ fest + KOH fest = $C_3KHBr_2O_4$ fest + H_2O fest . . +37,00 Cal.
$C_3HKBr_2O_4$ fest + KOH fest = $C_3K_2Br_2O_4$ fest + H_2O fest . . +32,18 Cal.
$C_3H_2Br_2O_4$ fest + 2KOH fest = $C_3K_2Br_2O_4$ fest + $2H_2O$ fest . +69,18 Cal.

Die Wärmeentwickelung durch die bromierte Säure ist viel gröfser als durch die Malonsäure. Die Vermehrung beträgt ungefähr 10 Cal. für jede Acidität. (Cr. **114**. 1200—1. [23/5.*].) SACHSSE.

G. Magnanini und **M. Scheidt**, *Einwirkung von Benzaldehyd auf das Ammoniakderivat der Dehydrodiacetyllävulinsäure.* Es handelt sich hierbei um das Derivat $C_8H_{11}NO$, dessen Darstellung und Eigenschaften MAGNANINI schon früher (**89**. II. 118) beschrieben hat. Durch Einw. von Benzaldehyd darauf erhielten Vff. ein Kondensationsprod. $C_{15}H_{15}NO$ nach der Gleichung:

$$C_8H_{11}NO + C_6H_5.CHO = C_{15}H_{15}NO + H_2O.$$

Durch langsame Verdampfung der Chlf.-Lsg. dieser Substanz wurden meſsbare Krystalle erhalten, die nach Bestimmungen von LA VALLE trimetrisch sind. Weitere Unterss. über die Verb. $C_8H_{11}NO_3$ stellen Vff. in Aussicht. (RAL. [5.] **1**. 253 bis 57. [24/4.*].) SACHSSE.

P. Th. Müller, *Einwirkung der Äther ungesättigter Säuren auf Natriumcyanessigäther.* MICHAEL hat vor einigen Jahren (**87**. 714) gefunden, daſs die Äther ungesättigter Säuren mit Natriummalonsäure- und Natriumacetessigäther leicht Kondensationsprodukte geben. AUWERS (**91**. I. 496. **92**. I. 12) hat dieselbe Methode zur Synthese mehrbasischer Säuren der Fettreihe benutzt. Es schien von Interesse, diese Rk. auf den Cyanessigäther anzuwenden, der nach HALLER und HENRY (**87**. 760. 842. 746) H gegen Na austauscht.

Einwirkung des Fumarsäureäthers. Man l. 1 Mol. Na in absolutem A. u. setzt zu der k. Lsg. die äquimolekulare Menge Cyanessigäther. Sobald sich der Nd. der Na-Verb. gebildet hat, setzt man 1 Mol. Fumarsäureäther hinzu u. erhitzt am Rückflufskühler zwei Stunden im Wasserbade. Man verjagt endlich den A., setzt W. zu und behandelt mit verd. Schwefelsäure. Es scheidet sich ein Öl ab, das im luftverdünnten Raume destilliert wird. Der gröfste Teil geht unter 15—20 mm Druck bei 180—190° über. Die Analyse führte zu der Formel eines *Cyantricarballylsäureäthers*, der nach der Gleichung entsteht:

$$CN.CHNa.CO_2C_2H_5 + CO_2C_2H_5.CH:CH.CO_2C_2H_5 = CO_2C_2H_5.CH.CHNa.CO_2C_2H_5.$$
$$CN.CH.CO_2C_2H_5.$$

Schwefelsäure setzt die *Cyantricarballylsäure* in Freiheit. Um die Konstitution derselben festzustellen, wurde sie durch längeres Kochen mit HCl verseift und dabei unter CO_2-Entw. ein Prod. mit allen Eigenschaften der Tricarballylsäure erhalten. Der Cyantricarballylsäureäther des Vfs. ist isomer mit dem β-Cyantricarballylsäureäther von HALLER und BARTHE (**88**. 893). Der β-Äther ist ein bei 40—41° schm. krystallinischer Körper, unl. in Natron, der neue α-Äther ist eine Fl., die sich in Natron löst.

Einwirkung des Citraconsäureäthers. Hierbei entsteht der *Methylcyantricarballylsäureäther* nach folgender Gleichung:

$$CN.CHNa.CO_2C_2H_5 + CO_2C_2H_5.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5 =$$
$$CO_2C_2H_5.C(CH_3).CHNa.CO_2C_2H_5.$$
$$CN.CH.CO_2C_2H_5.$$

Es würde dies der β-Methyl-α-cyantricarballylsäureäther sein. Verseift man denselben mit HCl, so entwickelt sich wie oben CO_2, u. man erhält ein klebriges Prod., das noch nicht krystallisiert dargestellt werden konnte. Die Verb. ist wahrscheinlich die β-Methyltricarballylsäure von AUWERS, KÖBNER und v. MEYENBURG (**92**. I. 12). Der β-Methyl-α-cyantricarballylsäureäther l. sich ebenfalls in Alkalien auf. (Cr. **114**. 1204—7. [23/5.*].) SACHSSE.

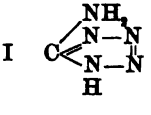
Robert Schiff, *Über einen eigentümlichen Fall von Isomerie.* (Vorläufige Mitteilung.) *Butylchloral* giebt mit Säureamiden stets zwei isomere Verbb., aus denen Butylchloralhydrate zurückgewonnen werden, die, sonst durchaus gleich, mit Säureamiden die Verb. zurückliefern, aus der sie entstanden sind. (B. **25**. 1690—91. 13/6. [23/5.] Modena.) WAGNER.

W. E. Stone, *Die Synthese der Zuckerarten.* Der Vf. giebt eine zusammenfassende Darst. der Unterss. in der Zuckerreihe von E. FISCHER. (Agricultural Science. 1892. 166—81. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Thiele, *Über Nitro- und Amidoguanidin.* Der von JOUSSELIN (1877) durch Einw. von roter rauchender HNO_3 auf Guanidinnitrat erhaltene als Nitrosoguanidin beschriebene Körper ist keine Nitroso-, sondern eine Nitroverb. u. besitzt die Formel $CN_4H_4O_2$. *Nitroguanidin* ist nur eine schwache Base, deren Salze durch W. zers. werden, hat aber auch saure Eigenschaften, da es im W. wl., in Alkalien ll. ist und ein Silbersalz $CN_4H_3O_2Ag$ bildet. Die alkal. Lsg. zerfällt beim Kochen in Stickoxydul, CO_2 und NH_3. Die Formel des Nitroguanidins ist wahrscheinlich $C(NH_2)_2{=}N.NO_2$. Durch Reduktion aus dem Nitroguanidin ein Hydrazin, das *Amidoguanidin*, zu erhalten, gelingt nur, wenn man die Reduktion mit Zinkstaub u. nur so viel Essigsäure ausführt, als durch das entstehende Amidoguanidin gebunden wird; letzteres verdrängt dann das Zink aus dem Acetat, und die fast reine Lsg. des Amidoguanidinacetats kann von dem Zinkhydroxyd abfiltriert werden. Die Salze des Amidoguanidins sind in W. ll. und krystallisieren gut. Mit Aldehyden verbindet sich das Amidoguanidin leicht; untersucht wurde das Benzalamidoguanidin, $C(NH_2)_2{=}N.N{:}CH.C_6H_5$, dessen Chlorhydrat mit 3 Mol. W. krystallisiert.

In alkal. Lsg. zerfällt das Amidoguanidin leicht in CO_2, NH_3 und *Hydrazin*, für dessen Darst. Nitroguanidin der beste Ausgangspunkt ist. — Durch Oxydation von Amidoguanidin mit Permanganat in salpetersaurer Lsg. wurde ein Körper der empirischen Zus. $CN_4H_4O_3$ dargestellt, der vielleicht das Nitrat einer Base CN_3H_3 ist.

Beim Diazotieren des Amidoguanidins entstehen Salze des *Diazoguanidins*, z. B. das Nitrat $(NH_2)_2{>}C : N.N : N.NO_3$, F. 129°. Dasselbe ist ziemlich beständig, wird durch Schlag oder Reibung nicht zersetzt und detoniert durch Erhitzung nicht, sondern verpufft nur. Mit Aminen und Phenolen giebt die Verb. nicht die Rkk. der aromatischen Diazokörper. Erwärmt man seine Lsg. mit Natriumacetat, so findet eine glatte innere Diazoamidokondensation statt, als deren Prod. ein amidiertes Tetrazol, die *Amidotetrazotsäure*, auftritt. Dieselbe, von der Formel I, krystallisiert mit 1 Mol. W. u. schm. bei 199°. Ihre wss. Lsg. reagiert sauer und zers. Alkalicarbonate unter Ersatz des Imidwasserstoffs durch Metalle. Mit salpetriger Säure bildet die Amidotetrazotsäure eine Diazoverb., die noch unbeständiger ist als Diazobenzol und nicht isoliert werden konnte, weil sie schon in konz. wss. Lsg. bei 0° von selbst heftig explodiert. Mit β-Naphtylamin giebt die Diazoverb. eine schön gefärbte Verb.

I 

Das Diazoguanidin läfst sich (unter nicht näher angegebenen Bedingungen Ref.) glatt in *Stickstoffwasserstoffsäure* überführen, wodurch bewiesen ist, dafs der Hydrazinrest u. nicht einer der Ammoniakreste des Amidoguanidins von der Diazotierung betroffen wird. Für die Darst. der Stickstoffwasserstoffsäure ist die Gewinnung aus Amidoguanidin der bequemste Weg. (VDN. 1891. 82—84. Halle.) BODLÄNDER.

Americo Andreocci, *Derivate des Urethans.* Die Darst. des Urethans nach der Methode von BUNTE (A. **151**. 181) durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit Äthylalkohol auf 130°, hat das Unangenehme, daſs sich aus dem entstandenen Ammoniumnitrat N_2O entwickelt und die Veranlassung zu Explosionen wird. Vf. umgeht dies, indem er dem Gemische noch Natriumnitrit hinzusetzt, um das Ammoniumnitrat in Nitrit umzuwandeln, das sich bei dem K. des A. bereits in N u. H_2O zers. Die Rk. kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$CO.NH_2.NH_2.HNO_3 + NaNO_2 + C_2H_5.OH = CO.NH_2.OC_2H_5 + NaNO_3 + 2H_2O + N_2.$$

Man kann auch annehmen, daſs sich der salpetersaure Harnstoff in Nitrit umwandelt, das sich dann in W., N und Carbaminsäure zers.:

$$CO.NH_2.NH_2.HNO_3 = H_2O + N_2 + CO.NH_2.OH,$$

u. daſs dann in Ggw. von A. Urethan entsteht. Man erwärmt im Wasserbade am Rückfluſskühler salpetersauren Harnstoff mit der fünffachen Menge absolutem A. u. mit so viel Na-Nitrit, daſs 1 Mol. desselben auf 1 Mol. des salpetersauren Harnstoffs kommt. Die Rk. tritt nach und nach mit Entw. von N und etwas CO_2 ein u. wird beschleunigt dadurch, daſs man auf den Apparat noch einen halben Atmosphärendruck einwirken läſst. Man destilliert dann den überschüssigen A. ab, l. den Rückstand in W. und zieht mit Ä. aus.

Acetylurethan, $CO.NH(COCH_3).OC_2H_5$. Zur Darst. dieser Verb. wendet Vf. ein modifiziertes Verf. an, indem er das Urethan mit dem Acetylchlorid nicht in geschlossenen Röhren erhitzt, sondern äquimolekulare Mengen beider Verbb. in einem Apparat mit Rückfluſskühler erst auf 50° und dann nach und nach auf 100° erhitzt. Die Rk. ist nach einigen Stunden vollendet, wenn sich kein HCl mehr entwickelt. Man filtriert die geringe Menge von Chlorammonium durch Glaswolle ab und reinigt das Acetylurethan durch Umkrystallisieren aus Bzl. oder durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Drucke. Das Acetylurethan krystallisiert in langen Nadeln, die bei 78° schm. und bei 130° unter 72 mm Druck sd. Es giebt eine Na-Verb., wenn man metallisches Na auf die Benzol- oder Ätherlsg. einwirken läſst. Die Formel dieser Verb. ist $CO.NNa(COCH_3).OC_2H_5$. An Stelle des Na kann man leicht Alkoholradikale mittels ihrer Halogenverbb. einführen.

Methylacetylurethan, $CO.NCH_3(COCH_3)OC_2H_5$, wird entweder auf die oben angeführte Weise durch Einw. von metallischem Na auf eine Lsg. von Acetylurethan u. Jodmethyl in wasserfreien Ä., oder durch Einw. von Acetylchlorid auf Methylurethan dargestellt. Die Verb. sd. zwischen 125—127° unter 63 mm Druck. W. und atmosphärische Feuchtigkeit zers. sie langsam in Essigsäure und Methylurethan. *Monochloracetylurethan*, $CO.NH(COCH_2Cl).OC_2H_5$, wird dargestellt durch Einw. von Monochloracetylchlorid, $CH_2Cl.COCl$, auf Urethan oder durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Acetylurethan:

$$CO.NH(COCH_3).OC_2H_5 + SO_2Cl_2 = SO_2 + HCl + CO.NH(COCH_2Cl).OC_2H_5.$$

Die Verb. ist l. in A., Ä., Bzl., Chlf. und sd. W., wl. in k. W., krystallinisch, F. 127—128°, sublimiert bei 100°. Das Chloracetylurethan giebt bei Einw. von Na oder K viel leichter die Metallverb. als das Acetylurethan. Die Verb. kann entweder $CO.NM(COCH_2Cl).OC_2H_5$ oder $CO.NH(COCH_2MCl).OC_2H_5$ sein. Die erste Formel ist indes wahrscheinlicher.

Dichloracetylurethan, $CO.NH(COCHCl_2).OC_2H_5$, kann ebenfalls nach mehreren Methoden erhalten werden: 1. Durch Einw. von Dichloracetylchlorid, $CHCl_2.COCl$, auf Urethan, 2. durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Monochloracetylurethan, 3. durch Einw. von 2 Mol. Sulfurylchlorid auf 1 Mol. Acetylurethan:
$CO.NH(COCH_3).OC_2H_5 + 2SO_2Cl_2 = CO.NH(COCHCl_2).OC_2H_5 + 2SO_2 + 2HCl.$

Die Verb. krystallisiert aus h. W. in rhombischen Tafeln, wl. in k. W., l. in A. und Ä., F. 93°. Durch Einw. von Na auf die äth. Lsg. erhält man eine Verb., deren wahrscheinliche Formel $CO.NNa(COCHCl_2).OC_2H_5$ ist. *Trichloracetylurethan*, $CO.NH(CHCCl_3).OC_2H_5$. Diese Verb. bildet sich gleichzeitig mit der Monochlor- und Dichlorverb. bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Acetylurethan. Man stellt sie aber besser durch Einw. von Trichloracetylchlorid auf Urethan dar. Ölige Fl., die sich durch Einw. von Wärme in eine noch nicht untersuchte feste Substanz umwandelt.

Acetylxanthogenamid, $CS.NH(COCH_3).OC_2H_5$. Vf. ließ auf Xanthogenamid Essigsäureanhydrid einwirken. Die Rk. erfolgte nach:

$$CS.NH_2.OC_2H_5 + (CH_3.CO)_2O = CH_3.COOH + CS.NH(COCH_3).OC_2H_5.$$

Bildet farblose Krystalle mit Perlmutterglanz, die bei 104° schm. (RAL. [5.] **1**. 257 bis 264. [24/4.*].) SACHSSE.

Fr. Heusler, *Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers* (I). Vf. hat Braunkohlenteer der RIEBECK'schen Montanwerke untersucht. Zur Trennung bediente er sich der Methoden der fraktionierten Destillation, der fraktionierten Oxydation mit $KMnO_4$, der fraktionierten Bromierung und der Einw. von H_2SO_4 verschiedener Konzentration. Bei der Oxydation wurden die Fraktionen mit $KMnO_4$ geschüttelt, solange Entfärbung eintrat, dann mit W.-Dampf destilliert und fraktioniert. Bei dieser Behandlung sinkt der K. stark, es entstehen aromatische Verbb. Über die zum Zwecke der Trennung von ungesättigten und gesättigten Verbb. ausgeführte fraktionierte Bromierung wird später berichtet. Die Behandlung mit verd. H_2SO_4 geschah derart, daß 5 Tle. Teeröl erst mit 1 Tl. Schwefelsäure 2 : 1, dann mit $1^1/_2$ Tl. Schwefelsäure 3 : 1 geschüttelt wurden. Beim Nitrieren verhalten sich die Produkte wie die mit Permanganat behandelten Öle, sie zeigen sich als aromatische Verbb. Die mit verd. H_2SO_4 schon behandelten Öle geben mit konz. H_2SO_4, wenn nicht stark gekühlt wird, schwefl. Säure. Bei Kühlung giebt das Prod. mit W.-Dampf Paraffine und aromatische KW-stoffe, der Rückstand giebt bei trockner Destillation viel SO_2. — Im einzelnen sind nachgewiesen als Dinitroverbb. *Benzol* (34%), *Toluol* (45%), als Trinitroderivat *m-Xylol* und *Mesitylen* etc. Mit steigendem K. nimmt der Gehalt an aromatischen KW-stoffen ab, dagegen steigt der Gehalt an *Paraffinen*. Naphtene wurden nicht gefunden, auch Inden, Cumaron und Terpene wurden vergeblich gesucht. Dagegen wurde *Naphtalin* als Pikrat isoliert. (B. **25**. 1665—78. 13/6. [21/5.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. Valentiner, *Neuer künstlicher Moschus*. Nach der Methode von BAUR (**92**. I. 984) stellt Vf. einen künstlichen Moschus so dar, daß eine Mischung von Isobutylalkohol und Acetoxylol in molekularen Verhältnissen mit konz. H_2SO_4 behandelt wird. Das Ganze gießt man in die vierfache Menge W. ein und trennt die rote wss. Lsg. von dem darauf schwimmenden Öle. Sättigt man die Lsg. mit Kochsalz, so erhält man die p-Isobutylxylolsulfonsäure oder künstlichen Moschus in weißen Krystallen. (Rev. scient. 1892. 7/5.; JPCh. [5.] **25**. 570.) PROSKAUER.

F. Kehrmann, *Bemerkung zu der Abhandlung von Ad. Claus und E. Krause „Zur Kenntnis des Thymols"*. Zurückweisung eines in der **91**. I. 971 referierten Arbeit gemachten Vorwurfs persönlicher Natur. (B. **25**. 1662.) WAGNER.

de Forcrand, *Natriumbrenzkatechin*. Die Verb. wird durch Einw. von Na auf eine alkoh. Lsg. von Brenzkatechin in einer H-Atmosphäre erhalten und muß in einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt werden, Zus. $C_{12}H_5NaO_4$. Lösungswärme (1 Äq. = 132 g = 4 l) + 1,29 Cal., Neutralisationswärme:

$C_{12}H_6O_4$ (1 Äq. = 2 l) + NaO (1 Äq. = 2 l) . . . . . +5,96 Cal.
Lösungswärme des Brenzkatechins (1 Äq. = 110 g = 2 l) . . . −3,46 Cal.
$C_{12}H_6O_4$ fest + Na fest = HGas + $C_{12}H_5NaO_4$ fest . . . . . +44,29 Cal.
$C_{12}H_6O_4$ fest + NaHO fest = H_2O_2 fest + $C_{12}H_5NaO_4$ fest . . +12,42 Cal.

Jede dieser Zahlen übersteigt die, welche das gewöhnliche Phenol bei derselben Rk. giebt, um 5 Cal. (Cr. **114**. 1195—97. [23/5.*].) SACHSSE.

Richard Meyer, *Über die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Phenole.* Für die nähere Untersuchung des Fluorans (vgl. **91**. II. 24 und **92**. I. 854) und seiner Beziehung zu den Phtaleïnen wurden die Kondensationsvorgänge zwischen der Phtalsäure und verschiedenen Phenolen studiert (vgl. **91**. II. 812). p-Kresol bildet mit Phtalylchlorid nur den *Phtalsäureäther des p-Kresols*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2C_7H_7\\CO_2C_7H_7\end{matrix}$, der F. 83 bis 84° besitzt, sich in konz. H_2SO_4 ohne Fluoreszenz l. und durch alkoholisches Kali zu Phtalsäure und p-Kresol verseift wird; die tafelförmigen Krystalle sind nach KLOOS monoklin. Auch ψ-Cumenol giebt nur einen Phtalsäureäther vom F. 118 bis 119°. β-Naphtol reagiert sehr lebhaft mit Phtalylchlorid und giebt eine Mischung von *Phtalsäure-β-naphtoläther*, F. 115—117°, mit *β-Naphtofluoran*, F. über 200°; letzteres löst sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv rotgelber Fluoreszenz. (VDN. 1891. 99—100. Braunschweig.) BODLÄNDER.

H. Erdmann, *Über Eigenschaften und Derivate des p-Chlor-m-nitrobenzaldehyds.* Von den in den Pflanzen vorkommenden Riechstoffen, Glykosiden, Gerbstoffen und Alkaloiden sind viele Derivate m-p-substituierter Benzaldehyde. Ein vorzügliches Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Körper ist der p-Chlorbenzaldehyd, F. 47,5°; derselbe liefert beim Nitrieren ausschliefslich p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd, F. 62°; dessen in p-Stellung zur Aldehydgruppe befindliches Chloratom besitzt grofse Beweglichkeit und läfst sich beim Kochen mit verd. Natronlauge oder beim Erwärmen mit verd. Sodalsg. in geschlossenem Rohr durch OH ersetzen, bevor die sonst gegen Alkalien so empfindliche Aldehydgruppe angegriffen wird. Durch Schm. mit Kaliumacetat erhält man ebenfalls den p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd, F. 142°, der ein in rotgelben glänzenden Nadeln krystallisierendes, in überschüssiger Natronlauge wl. Natronsalz bildet.

Beim Kochen des p-Chlor-m-nitrobenzaldehyds mit einer wässerigen Lsg. von neutralem Natriumsulfit entsteht das Natronsalz der m-Nitrobenzaldehyd-p-sulfosäure, die durch Zinnchlorür und HCl in die wl. m-Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure übergeführt wird. Die letztere giebt beim Diazotieren eine wl. Diazoverb., die beim Kochen ihren Stickstoff gegen OH eintauscht. Beim Kochen mit Methylalkohol liefert sie die m-Methoxybenzaldehyd-p-sulfosäure, welche beim Schm. mit Kali bei 180—200° in Vanillinsäure, beim Erhitzen mit Barytwasser auf hohe Temperatur in Guajacol übergeht. (VDN. 1891. 98—99.) BODLÄNDER.

Ad. Claus und **Alfr. Stavenhagen**, *Zur Kenntnis der (3-5)- und der (2-6)-Dichlorbenzoësäuren.* Die von Vff. aus (3-5)-Dichloranilin über Di-m-dichlorbenzonitril, $C_6H_2Cl_2^{3.5}(CN)^1$, (F. 65°, farbl. Nadeln, ll. in Ä., Chlf., A.) und Verseifen des letzteren mit mittelkonzentrierter Schwefelsäure dargestellte Di-m-dichlorbenzoësäure, $C_6H_2Cl_2^{3.5}$. CO_2H, (F. 182°, farbl. Nadeln durch Sublimation) ist identisch mit der von LELLMANN und KLOTZ beschriebenen Säure. Ihr Bariumsalz (kurze Prismen; nach L. und K. zarte, weifse Blättchen) krystallisiert mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser. — Zur Darst. der Di-o-dichlorbenzoësäure, $C_6H_2Cl_2^{2.6}CO_2H$, (F. 132—133°, farbl. Nadeln durch Sublimation, kurze Prismen aus sd. W.), kann man von dem (2-6)-Dichloranilin ausgehen, erhält die Säure jedoch in besserer Ausbeute auf folgendem Wege: Man chloriert o-Chlortoluol unter Anwendung von Eisen als Halogenüberträger, oxydiert

das entstandene Gemenge zweier isomerer Dichlortoluole (140 g in 1500 g W.) durch Eintragen von je 2 g im ganzen 272,3 g Kaliumpermanganat zu einem Gemenge von Dichlorbenzoësäuren, neutralisiert die Salzlsg. und scheidet durch Zusatz von etwas Salzsäure einen Teil reiner (2-4)-Dichlorbenzoësäure (F. 151°) ab. Die durch weiteren Zusatz von HCl gefällte Säuremenge (F. ca. 142—145°) ist ein Gemisch beider Isomeren, aus welchem die Bariumsalze dargestellt u. diese fraktioniert krystallisiert werden. Zuerst scheidet sich das Bariumsalz der (2-4)-Säure aus, und dann erhält man aus den letzten Mutterlaugen, die ohne starkes Konzentrieren eine Salzausscheidung nicht mehr zeigen, durch Übersättigen mit Salzsäure direkte Ausscheidung reiner (2-6)-Dichlorbenzoësäure (F. 132°). Der Rest der gelösten Säure wird durch Ausschütteln mit Chlf. gewonnen. Geringe Verunreinigung wird durch Umkrystallisieren aus W. beseitigt. — Das Ba-Salz, $[C_6H_3Cl_2^{2\cdot6}.CO_2]_2Ba + 3^1/_2\ H_2O$, krystallisiert in farbl. Nädelchen (sll. in W., zll. in h. A.). (A. **269**. 224—31. 9/5. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

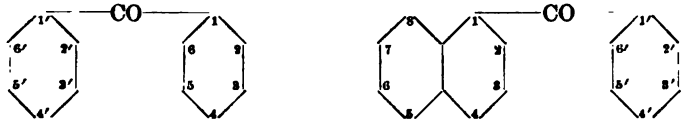
C. Graebe und **A. Eichengrün**, *Notiz über Einwirkung der Hitze auf Salicylsäure.* Salicylsäure geht beim Erhitzen auf 200—220° zum gröfsten Teil in Salol über, welches wohl dadurch entsteht, dafs ein Teil der Salicylsäure in Kohlensäure und Phenol zerfällt, und dieses dann mit einem zweiten Molekül Salicylsäure in Rk. tritt. — p-Oxybenzoësäure wird beim Erhitzen (200°) bis auf eine geringe Menge in Phenol u. Kohlensäure gespalten, während die Oxybenzoësäure bei 210° zum gröfsten Teil unverändert bleibt. (A. **269**. 323—25. 9/5. [19/1.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Helen Abbot Michael und **John Jeanprêtre**, *Zur Kenntnis der Mandelsäure und ihres Nitrils.* Es gelang nicht, aus dem Natriumderivat des Mandelsäurenitrils durch JC_2H_5 oder aus Phenylchloracetonitril durch $NaOC_2H_5$ das Phenyläthoxyacetonitril darzustellen, es entstand Benzoin und Benzaldehyd, bezw. Dicyanstilben. Aus *Acetylmandelsäurenitril*, $C_{10}H_{10}O_3N$, Öl, K_{25}. 152°, und Natrium entsteht als Hauptprodukt Benzoin. — Das nach BIEDERMANN (**92**. I. 290) dargestellte Mandelsäureamid schm. bei 132°. — Das nach TIEMANN und FRIEDLÄNDER (B. **14**. 1967) dargestellte *Mandelsäureamid*, F. 190°, entsteht neben dem wirklichen Amid, F. 132°, die Verb. F. 190°, hat nicht die Zus. des Mandelsäureamids, sondern die der Formel $C_{15}H_{13}NO_2$, vermutlich $C_6H_5.CH(OH).CO.N:CH.C_6H_5$. Sie liefert ein Acetylderivat $C_{17}H_{15}NO_3$, Prismen aus A., F. 123°. Nach NAQUET und LOUGININE hat *Mandelsäureäthylester*, aus Jodäthyl und dem Ag-Salz bereitet, F. 79°, nach C. BEYER ist er ein bei 250° sd. Öl, wenn er aus Phenoxyacetimidoäther entsteht. Vff. erhielten auch aus dem Ag-Salz ein Öl, das später zu Nädelchen, F. 34°, erstarrte. (B. **25**. 1678—84. 13/6. [5/5.].) WAGNER.

Henry Trimble, *Gerbstoff aus Kastanienrinde.* In Fortführung der Unters. über den Gerbstoff aus Kastanienholz (**92**. I. 54) isolierte der Vf. aus der Rinde ein fast rein weifses Prod., das in seinen Eigenschaften mit der des Gerbstoffs aus dem Holz und mit *Gallusgerbsäure* übereinstimmt und trotz des höheren Wasserstoffgehaltes mit letzterer identisch zu sein scheint; es enthält 52,42% C, 4,67% H und 42,91% O. Ein durch Kochsalz aus der wss. Lsg. abgeschiedenes dunkleres Prod. enthält 55,18% C, 4,72% H und 40,10% O und scheint ein Gemisch des Gerbstoffs mit seinem Anhydrid zu sein. (PFr. Mai. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

C. Graebe und **A. Eichengrün**, *Über Oxyketonfarbstoffe.* Wie schon früher von Vff. (**91**. I. 876) mitgeteilt, kann schon eine Carbonylgruppe das Gefärbtsein aromatischer Verbb. bedingen, was bei den Ketonen dann hervortritt, wenn gleichzeitig eine stärkere Kohlenstoffkondensation vorliegt. Hierher gehören: Diphenylenketon (gelb), Retenketon (goldgelb), Benzylidenacetophenon (hellgelb). — Durch Einführung von Hydroxyl in Benzophenon oder Phenylnaphtylketon u. noch intensiver

bei den Salzen tritt die Färbung stärker hervor. Nach RENÉ BOHN ist die Farbstoffeigenschaft der aromatischen Oxyketone durch mindestens zwei benachbarte Hydroxyle bedingt, und erwiesen sich die von BOHN aufgestellten Formeln nach den von Vff. mit Trioxybenzophenon (Alizaringelb A), 2, 3, 4, 2′ Tetraoxybenzophenon und Tetraoxynaphtylphenylketon durchgeführten Unterss. als richtig. — Erhalten werden die gebeizte Baumwolle ähnlich wie Alizarin färbende und gelbe oder grünlichgelbe Lacke bildenden Oxyketone (15 der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentiert), durch Kondensation fetter und aromatischer Carbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Phenolen. — In alle Oxyketone lassen sich so viel Acetylgruppen, als Hydroxyle vorhanden sind, einführen, nicht aber oder nur sehr schwierig können letztere durch Methyl oder Äthyl ersetzt werden. Hinsichtlich der Konstitution ist nur jene des Tetraoxybenzophenons sicher ermittelt. Folgende Schema dienen zur Bezeichnung der Derivate der aromatischen Ketone:



Verbindungen: 1. *Trioxybenzophenon* 2, 3, 4 oder 3, 4, 5 *(Alizaringelb A)*, $C_{13}H_{10}O_4 + H_2O$, (F. 140—141°, wasserfrei; gelbe Nadeln, wl. in k. W., l. in h. W., ll. in A., Ä., Eg.), erhalten aus Benzoësäure, Pyrogallol und Chlorzink bei 145°, resp. aus Benzotrichlorid und Pyrogallol; Verbb. desselben: a. *Na-Salz*, $C_{13}H_9O_4Na$, gelbe Nadeln aus W.; b. *Acetylderivat*, $C_{13}H_7O_4(COCH_3)_3$, (F. 117°, weiſse Blättchen, l. in A., Eg., Bzl.), mittels Essigsäureanhydrid. — c. *Monomethyläther*, $C_{13}H_9O_4.CH_3$, (F. 165°, schwefelgelbe Krystalle aus A.), erhalten durch Erhitzen von Mononatriumsalz mit CH_3J auf 120°. — d. *Dimethyläther*, $C_{13}H_8O_4(CH_3)_2$, (F. 131°, farbl. Krystalle aus A., ll. in A., Chlf., Ä.), durch Erhitzen (160°) von 2,5 g Mononatriumsalz, 1 g Na_2CO_3 und 5 g CH_3J; giebt, mit Essigsäureanhydrid erhitzt: *Acetyldimethyltrioxybenzophenon*, $C_{13}H_7O(OCH_3)_2(C_2H_3O_2)$, (F. 98°, farbl. Prismen aus Eg.). — e. Di- u. Trinitrotrioxybenzophenon (FF. 133°, resp. 118°, hellgelbe Körper), mittels HNO_3 (D. 1,4). — f. Bromtrioxybenzophenon, $C_{13}H_9O_4Br$, (F. 149°, citronengelbe Säulen aus A.), mittels Br in Eg. u. alkoh. Lsg. des Trioxybenzophenons. — 2. 2, 3, 4, 2′ *Tetraoxybenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_5 + H_2O$, (F. 149°, grünlichgelbe Blättchen, ll. in A., Ä., Eg.), erhalten aus Salicylsäure und Pyrogallol; Verbb.: a. *Natriumsalz*, $C_{13}H_9O_5Na + H_2O$, schwefelgelbe Kryställchen. — b. *Acetylderivat*, $C_{13}H_6O_5(C_2H_3O)_4$, (F. 118°, farbl. Schuppen aus A., Eg.). — Das Keton wird durch W. bei 180—220° fast quantitativ in Dioxyxanthon verwandelt. — 3. *Tetraoxynaphtylphenylketon*, $C_6H_2(OH)_3$—$CO.C_{10}H_6.OH$, (F. 246°, grüngelbe Prismen oder Nadeln aus A.), erhalten aus Gallussäure und α-Naphtol beim Erhitzen mit Chlorzink, Konstitution wahrscheinlich (3′, 4′, 5′, 4); Verbb.: a. *Na-Salz*, $C_{17}H_{11}O_5Na$, braune Nadeln, wl. in W. — b. *Hydrazon*, (F. 210° u. Zers., l. in A., Ä., Eg.). — c. *Acetylderivat*, $C_{17}H_6O_5(CH_3CO)_4$, (F. 129°, gelbe Krystalle, ll. in A., Eg., Bzl.). (A. **269**. 295—317. 9/5. [19/1.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Graebe und **A. Eichengrün**, *Verhalten der aromatischen Oxyketone gegen Schwefelsäure und Ammoniak.* 1. Konzentrierte oder nur wenig verd. Schwefelsäure wirkt zerlegend auf die hydroxylierten Benzophenone, indem der kein oder am wenigsten Sauerstoff enthaltende Benzolkern als Säure, und der andere als ein- oder mehrwertiges Phenol abgespalten wird, wobei letzteres häufig als Sulfonsäure (bei Anwendung von konz. H_2SO_4) auftritt. Der Zerfall erfolgt um so leichter, je mehr Hydroxylgruppen vorhanden sind, und läſst sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$C_6H_4(OH)—CO—C_6H_3(OH)_2 + H_2O = C_6H_4(OH).CO_2H + C_6H_4(OH)_2$;
$C_6H_5—CO—C_6H_2(OH)_3 + H_2SO_4 = C_6H_5.CO_2H + C_6H_2(OH)_3SO_3H$.

Eine Ausnahme machen die leicht in Xanthon übergehenden Oxybenzophenone. — Es wurden von Vff. folgende Spaltungen beobachtet: p-Oxybenzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_4OH$, zerfällt in Benzoësäure und Phenol; p-Dioxybenzophenon, $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4(OH)$, zerfällt in p-Oxybenzoësäure u. Phenol; 2, 4'-Dioxybenzophenon (o, p), zerfällt in Salicylsäure und Phenol, 2, 4, 2' Trioxybenzophenon (Salicylresorcin), zerfällt in Salicylsäure und Resorcin; Alizaringelb A (2, 3, 4 oder 3, 4, 5 Trioxybenzophenon) zerfällt in Benzoësäure und Pyrogallol; 2, 3, 4, 2' Tetraoxybenzophenon zerfällt in Salicylsäure und Pyrogallol. — o-Dioxybenzophenon (2, 2') geht hierbei in Xanthon und die Euxanthonsäure in Euxanthon über. — Tetraoxynaphtylphenylketon wird durch H_2SO_4 in Gallussäure und Naphtol zerlegt.

2. Zu Gunsten der Ansicht, daſs die Zurückverwandlung der Euxanthonsäure beim Kochen mit Ammoniak in Euxanthon dadurch geschieht, daſs ein Hydroxyl durch Amid ersetzt wird, u. dieses dann unter Ammoniakabspaltung wieder Euxanthon bilde, spricht das Verhalten des o-Dioxybenzophenons gegen Ammoniak. Letzteres (aus Xanthon gewonnen) liefert nämlich mit alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur *Oxyamidobenzophenon*, $C_6H_4(OH)—CO—C_6H_4(NH_2)$, (F. 222°, goldgelbe Krystalle, l. in h. A., Chlf.), welches bei der Destillation unter NH_3-Entw. wieder in Xanthon übergeht. — 2, 3, 4, 2' Tetraoxybenzophenon giebt bei 150° mit verd. Ammoniak das entsprechende Dioxyxanthon. — Salicylresorcin wird schon beim Kochen mit Ammoniak unter Entstehung von Salicylamid, $C_6H_4(OH)CONH_2$, (F. 139°, farbl. Nadeln), nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)—CO—C_6H_3(OH)_2 + NH_3 = C_6H_4(OH)CONH_2 + C_6H_4(OH)_2$$

gespalten. Letzteres geschieht, wenn auch langsam, durch konz. Ammoniak schon in der Kälte. (A. **269**. 318—23. 9/5. [19/1.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. Strache, *Verbesserungen an der Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs und des Acetons.* Die vom Vf. (**92**. I. 158) angegebene Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs der Aldehyde und Ketone beruht auf der Bildung der Phenylhydrazinverb. derselben mit gewogenen Mengen überschüssigen Phenylhydrazins u. Bestimmung des aus dem Überschuſs von Phenylhydrazin bei Oxydation mit FEHLING'scher Lsg. entwickelten Stickstoffs. Die frühere Methode leidet aber an zwei sich nur unvollständig kompensierenden Fehlern, daſs einmal durch kalte FEHLING'sche Lsg. aus Phenylhydrazin Anilin gebildet, also nicht der gesamte Stickstoff freigemacht wird, und daſs ferner sich bei der Zers. des Phenylhydrazins durch h. FEHLING'sche Lsg. Benzol bildet, dessen Dampf das Volum des entwickelten Gases vergröſsert. Um beide Fehler zu vermeiden, wird FEHLING'sche Lsg. in einem Entwicklungskolben gekocht und Wasserdampf durchgeleitet, bis alle Luft ausgetrieben ist; dann läſst man durch einen in den Stopfen des Entwickelungskolbens eingesetzten Scheidetrichter die das Phenylhydrazin und das Keton enthaltende Fl. zu der FEHLING'schen Lsg. flieſsen und fängt das entweichende Gas über Wasser in einem Eudiometerrohr auf. Nach beendeter Gasentwickelung läſst man etwas Bzl. in dem Rohr aufsteigen, damit das Gas sicher mit Benzoldampf gesättigt ist, und zieht von dem nach eingetretenem Temperaturgleichgewicht abgelesenen Volum die Tension von Bzl. + W. ab; dieselbe ist bei:

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25°
72,7	76,8	80,9	85,2	89,3	93,7	98,8	103,9	109,1	114,3	119,7 mm.

Den konstanten Fehler des Apparates, der auf unvollkommener Austreibung der Gase durch den Wasserdampf beruht, bestimmt man durch einen leeren Versuch mit reinem Phenylhydrazin und FEHLING'scher Lsg. und bringt ihn in Rechnung.

Die Bestimmungen ergaben die theoretisch geforderten Zahlen bei Aceton, Cuminol, Piperonal, Benzoin, Zimmtaldehyd und einem Kondensationsprodukt des Acetaldehyds; Benzil und Benzophenon gaben bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel gerade die Hälfte der berechneten Menge an Carbonylsauerstoff. Phloroglucin und Hexamethylphloroglucin wirken auf Phenylhydrazin ein, und zwar das erstere stärker unter Ausscheidung einer braunschwarzen Substanz; aus den Mengen des reagierenden Phenylhydrazins läfst sich auf die Art der Einwirkung kein sicherer Schluſs ziehen. (MCh. **13**. 299—315. Wien. Techn. Hochschule. [24/3.*].)
BODLÄNDER.

Friedrich Stolz, *Über p-Phenetylhydrazin und p-Äthoxyantipyrin.* p-Phenetylhydrazin, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.NH_2$, nach V. MEYER erhalten, Blättchen aus w. Bzl., F. 74°; p-Äthoxyphenylmethylpyrazolon, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, F. 147°; p-Äthoxyantipyrin, $C_{13}H_{16}N_2O_2$, Blättchen aus Essigester oder Toluol, F. 90—91°. (B. **25**. 1663—65 13/6. [18/5.] Höchst. Vers.-Lab. der Farbwerke.) WAGNER.

H. Strache und **M. Kitt**, *Oxydation des Phenylhydrazins mit Fehling'scher Lösung.* Beim Titrieren von kochender FEHLING'scher Lsg. durch Phenylhydrazin erforderte 1 Mol. Phenylhydrazin im Mittel 3 Mol. CuO oder $1^1/_2$ Atome Sauerstoff. Unter den Oxydationsprodukten fand sich kein Anilin, wohl aber *Benzol* u. *Phenol*. Für die Bildung von Bzl. aus Phenylhydrazin wird nur 1 Atom Sauerstoff verbraucht, für die Bildung des Phenols neben Benzol nach der Gleichung:

$$2C_6H_5N_2H_3 + 3O = C_6H_6 + C_6H_5.OH + 2N_2 + 2H_2O$$

die gefundene Menge. Es wurden aber nur 8,41% des Gewichtes des Phenylhydrazins Phenol erhalten, während die Gleichung 43,52% erfordert; vermutlich hat ein Teil des Phenylhydrazins eine tiefer greifende Zers. erlitten. (MCh. **13**. 316—19. Wien. Techn. Hochschule. [24/3*.].)
BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. O. Jensen, *Bakteriologische Untersuchungen über einige Milch- und Butterfehler.* Vf. beschreibt den bei der Unters. der Milchfehler auf dem dänischen Gute Duelund in Jütland isolierten „Bacillus foetidus lactis" (**92**. I. 448), dann einen Micrococcus V, welcher das Aussehen u. die Rk. der Milch nicht ändert, aber derselben einen unangenehmen Geschmack verleiht. *Merismopedia XIV*, ein groſser Coccus, macht Milch schwach sauer und giebt ihr einen alkoh. Geruch u. Geschmack. Bacillus XII verwandelt Milch in eine klare Molke von saurer Rk. u. bitterem Geschmack. Auf dem Gute Thurebylille auf Seeland fand Vf. den Bac. foetidus lactis wieder in der Milch, auſserdem aber auch eine andere diesem nahestehende Art. Der durch den letzteren hervorgebrachte ekelhafte Geruch u. Geschmack gleicht demjenigen vom Bac. foetid. lactis verursachten. Da er bei 60° C. abstirbt und keine Milchsäure verträgt, so kann er bei Butterfehlern keine Rolle spielen. Aus der Milch von einem dritten Gute wurden ähnliche Bakterien isoliert. Man soll nicht in allen Fällen die Ursache zu den Butterfehlern in dem Futter suchen. (22. Beretning fra den Kgl. Veterin og Landbohöjsk. Lab. f. landökonom. Forsög. Kopenhagen 1891. 15—67; CBk. **11**. 409—12.)
PROSKAUER.

Flocca, *Über einen im Speichel einiger Haustiere gefundenen, dem Influenzabacillus ähnlichen Mikroorganismus.* Den Bacillus fand Vf. im Speichel von Katzen und Hunden; Kaninchen, subkutan damit injiziert, starben in 24 Stdn. In seiner Form gleicht der Bacillus demjenigen der Kaninchenseptikämie, ist jedoch nur einhalb mal so groſs, wie dieser. Da der Bacillus bei seinem geringen Längendurchmesser fast stets zu zweien erscheint, so könnte er bei oberflächlicher Beobachtung

mit einem Dipplococcus verwechselt werden; auf Kartoffelkulturen rundet er sich derart ab, daſs er geradezu ein Coccus zu sein scheint. Am besten färbt er sich mit ZIEHL'scher u. EHRLICH'scher Lsg. In seinem Verhalten auf Nährböden verhält er sich, wie dies von CANON und KITASATO beschrieben ist, ähnlich dem Influenzabacillus. (Dieser läſst sich nach den neuesten Veröffentlichungen PFEIFFER's jedoch nicht fortzüchten. — Ref.) (CBk. **11**. 406—9. [Februar]. Rom.) PROSKAUER.

L. Boutroux, *Die Brotgärung.* (An. [6.] **25**. 145—201. — C. **91**. II. 549.) ARENDT.

P. F. Frankland und **J. S. Lumsden**, *Zersetzung von Mannit und Dextrose.* (JCh. **61**. 432—44. — C. **92**. I. 897.) ARENDT.

Claudio Fermi, *Weitere Unterss. über die Mikroorganismen der tryptischen Enzyme* (**91**. II. 87; **92**. I, 218). Scharfe chem. Unterschiede zwischen den Proteïnkörpern und Enzymen existieren noch nicht. Die Angabe, daſs erstere durch längere Behandlung mit A. unlöslich werden, letztere nicht, kann nicht als richtig angesehen werden. Um die Bakterienfermente .zu isolieren, benutzte Vf. die Fähigkeit des Bac. prodigiosus u. pyocyaneus, auf Nährsalzen mit Zusatz von Glycerin das proteolytische Ferment abzusondern. Die Nährlsg. enthielt 1% Ammoniumphosphat, 0,1% saures Kaliumphosphat, 0,02% $MgSO_4$ u. 4—5% Glycerin. Nach einer Woche wurde die Kultur durch Chamberlandfilter filtriert, das Filtrat im Vakuum gröſstenteils verdampft, mit absol. A. die Fermente niedergeschlagen und aus dem Nd. die Salze durch Dialyse entfernt. Eine Ausscheidung von Eiweiſskörpern auſser den Enzyme von seiten der Bakterien konnte bei Verwendung obigen Nährmediums nicht nachgewiesen werden; auch können abgestorbene Mikroben wochenlang bei 37° stehen, ohne daſs Zerfall eintritt. Alle untersuchten Fermente gehen, übereinstimmend mit dem Pepsin, Trypsin, Ptyalin und allen anderen bekannten Fermenten, bei 70° C. zu Grunde. Jeder Mikroorganismus scheidet ein besonderes proteolytisches Ferment aus; eine Beziehung zwischen dem Widerstande des Fermentes gegen die Erhitzung und der Widerstandsfähigkeit des Mikroben selbst, dem das Ferment angehört, ist nicht zu konstatieren. Die Fermente der Vibrionen sind am widerstandsfähigsten gegen Wärme. Ebenso wenig ist eine direkte Beziehung zwischen der Energie des Fermentes und seiner Widerstandsfähigkeit gegen Wärme bemerkbar. Die proteolytischen Bakterienfermente sind nicht dialysierbar und gleichen darin dem Pepsin, Trypsin u. Invertin. Es wirken die ersteren ohne sichtbaren Unterschied sowohl bei O-Zutritt, wie in N, CO_2, CO u. H; H_2S beeinträchtigt das energische Ferment des Bac. prodigiosus sehr, indem dieses unwirksam wird, u. schädigt auſserdem dasjenige von Bac. pyocyaneus u. das Ferment der Cholerabacillen. Trypsin wurde von keinem der Gase unwirksam gemacht. Die Enzyme ertragen in trockenem Zustande höhere Temperaturen als die Sporen, während sie im feuchten Zustande viel empfindlicher sind.

Die Fermente der Bakterien sind unwirksam gegen Caseïn u. fl. Blutserum; einige jedoch vermochten Fibrin zu lösen, die meisten auch starres Blutserum. Das Ferment vom Bac. prodigiosus, pyocyaneus, subtilis, FINKLER-PRIOR u. MILLERI wirken in Ggw. aller Säuren mit Ausnahme von H_2SO_4 auf starre Gelatine ein, das Milzbrandferment in Gegenwart aller Säuren, mit Ausnahme von HNO_3 und Citronensäure, das des Tetanusbacillus nur bei Ggw. von Butter-, Citronen- und Essigsäure, u. das der Cholerabacillen nur bei Ggw. von HCl u. Essigsäure. Essig-, Milch-, Salz-, Butter-, Ameisen- u. Äpfelsäure störten also die Wirk. der Fermente am wenigsten, am stärksten HNO_3 u. H_2SO_4. In Ggw. von Essigsäure wirkten alle Fermente, in Ggw. von H_2SO_4 keins von ihnen. Auf starrer Gelatine war die schädliche Einw. der Säuren auf Enzyme stärker, als auf flüssiger. Auf Fibrin bei Ggw. von Säuren wirkte keins der Bakterienfermente ein. Es gelang, keinen Pilz aufzufinden, der ein analog dem Pepsin in Ggw. von Säure fibrinlösendes Ferment ausschied. Die nicht

fermentbildenden Bakterien — also das lebende Protoplasma allein — sind nicht im stande, die Gelatine direkt zu zersetzen u. ungelatinierbar zu machen. Über die Nährböden, auf welchen die Bakterien ihre proteolytischen Fermente absondern, hat Vf. schon früher berichtet (**90**. I. 537); in der vorliegenden Abhandlung weist derselbe nach, daſs auch Ammoniumphosphat, Ammoniumsuccinat u. andere Ammonsalze bei Ggw. von Glycerin oder Zucker Fermente bilden können. Mannit und Milchzucker thun dies nicht bei allen Mikroben. Nährsalzglykosidlsgg. bildeten gleichfalls für einige Bakterien einen günstigen Nährboden; der Bac. pyocyaneus wächst darauf sehr schlecht. Auf Salicin, Inulin u. Saponin war das Wachstum am besten, auf Äsculetin am schlechtesten. Auf Jalapin u. Gummi wuchsen die Mikroben gar nicht. Ein Ferment auf den Glykosiden hatte nur der Bac. subtilis abgesondert; das Gleiche gilt auch für den Pyocyaneus auf Asparagin, das ebenso wie Acetamid u. Propylamin das Bakterienwachstum nicht zu fördern im stande ist. Weitere Verss. betrafen die Fermentabsonderung in Nährmedien, welche Carbolsäure, Salicylsäure, Säuren und Alkalien, Alkaloide, Antipyrin u. dgl. enthielten. Hierbei verhielten sich die einzelnen Mikroben sehr verschieden.

Die Bakterienzellen scheinen bei ihrer Fermentabsonderung ihre Form nicht zu ändern. Die groſse Mehrzahl der Toxine sind keine Enzyme u. umgekehrt. Die Toxalbumosen und Enzyme nähern sich mehr dem lebenden Protoplasma, als den gewöhnlichen chem. Stoffen; erstere sind auch wahrscheinlich keine einfachen Zersetzungsprodd. des Eiweiſses. (AH. **14**. 1—44. Pracenza. Hyg. Inst. München.)

PROSKAUER.

Douglas Cunningham, *Über einige Arten in Kalkutta vorkommender Cholerakommabacillen*. Vf. zählt einige in biologischer u. morphologischer Hinsicht verschiedene u. deutlich unterscheidbare Kommabacillen auf, welche bei Cholerafällen in Kalkutta vorkamen; er ist daher der Ansicht, daſs man nicht länger eine individuelle Art als speziell in kausalem Zusammenhange mit der Krankheit stehend annehmen dürfe. (AH. **14**. 45—115.) PROSKAUER.

Hans Hammer, *Über die desinfizierende Wirkung der Kresole und die Herstellung neutraler wässriger Kresollösungen*. II. Mitteilung (**91**. II. 550). Während das *Solveol* eine neutral-wss. Lsg. der Kresole in den Salzen der o-Oxycarbon- oder Oxysulfonsäuren vorstellt oder jener der entsprechenden Naphtalinabkömmlinge, sind die *Solutole* eine Auflsg. der Kresole in den Salzen der Kresole selbst, z. B. einfach durch Zusatz von abgemessenen Mengen von Alkali hergestellt. Vf. prüfte, welchen Desinfektionswert diese beiden Präparate besäſsen u. namentlich im Vergleich zu den Creolinen, dem *Lysol*, dem H_2SO_4-Kresol, dem Phenol, der o-Phenolsulfosäure, p-Phenolsulfosäure u. p-Kresolsulfosäure. Von diesen Mitteln wirkten in 0,5%ig. Lsgg. (für Carbolsäure 2,5%ig. Lsg.) das Solveol u. Solutol am stärksten. Die Verschiedenheit in der Wirk. wird durch den Mehrgehalt der letzteren Präparate an Kresolen verursacht. Von dem Gehalt an letzteren hängt auch die Toxicität der Präparate ab: Lysol ist ebenso giftig wie Solveol, wenn man die in Lsg. befindliche Quantität der Kresole für die Berechnung der Giftigkeit heranzieht; das Gleiche gilt für Creolin. Milzbrandsporen, welche verhältnismäſsig kurze Zeit mit 5%ig. Solveollsg. in Berührung waren, vermochten, häufig Tieren nachträglich eingeimpft, dieselben nicht zu vernichten, während sie auf Nährböden noch wuchsen. Es kann dies nur so erklärt werden, daſs die Sporen durch das Solveol so weit alteriert worden sind, daſs der Tierkörper mit ihnen fertig werden kann; dann wäre an die Zulässigkeit eines Präparates als Desinfektionsmittel ein ganz anderer Maſsstab anzulegen, als bisher, wo man die völlige Abtötung, also auch das Ausbleiben des saprophytischen Wachstums forderte. (AH. **14**. 116—34. Prag. Hyg. Inst. der Deutsch. Univ.)

PROSKAUER.

Wilhelm Thörner, *Untersuchung der Milch auf Tuberkelbacillen.* Vf. ändert die Methode von ILKEWITSCH (MMW. **92**. 5) in der Weise ab, dafs er je 20 ccm der auf Tuberkelbacillen zu unters. Milch in einem ca. 50 ccm fassenden u. oben mit einem Wulst versehenen Glasröhrchen mit 1 ccm 50%ig. Kalilauge gut durchmischt, das Röhrchen ca. 2 Min. in ein sd. Wasserbad hineinbringt, nachher Eg. hinzufügt, wieder erhitzt, wodurch die Fl. ganz homogen wird, u. schliefslich 10 Min. lang mit einer Geschwindigkeit von 3000 Umdrehungen in der Minute zentrifugiert. Auf dem Boden des Gefäfses befindet sich dann ein geringer gelblicher Absatz, in dem die Tuberkelbacillen sind, während sich das Butterfett klar auf der Fl. schichtet. Man kann letzteres noch in Ä. l., die über dem Bodensatz befindliche Fl. dekantieren u. mit h. W. auswaschen. Will man den Satz auf ein geringes Vol. bringen, so zentrifugiert man ihn nochmals in einem Rohre, dessen unteres Ende einen geringeren Durchmesser als der obere Teil besitzt. (ChZ. **16**. 791—92. 8/6. Osnabrück. Städt. Untersuchungsamt.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

P. Kulisch, *Die chemische Zusammensetzung der Äpfel und Birnen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung zur Obstweinbereitung.* Fast alle bisher vorliegenden Zuckerbestimmungen in Äpfeln sind für die Obstweinbereitung nicht mehr benutzbar, weil der Rohrzuckergehalt unberücksichtigt geblieben ist. Vf. hat daher namentlich hierauf sein Augenmerk gerichtet und dazu eine gröfsere Auswahl von Sorten benutzt, unter denen sich auch mehrere allgemein verbreitete Äpfel finden. Die Unters. erfolgte möglichst bald, nachdem die Früchte als baumreif abgenommen waren, und ergab zunächst, dafs die Äpfel schon im Zustande der Baumreife sämtlich Rohrzucker enthalten. Die Menge desselben schwankt sowohl absolut als auch bezogen auf die Menge des vorhandenen Invertzuckers innerhalb sehr weiter Grenzen. Am wenigsten davon enthielt der Sommer-Zimmtapfel mit 0,75 g, am meisten SCHIEBLER's Taubenapfel mit 6,27 g Rohrzucker in 100 ccm Most. Auf 100 Teile Invertzucker waren vorhanden 8,5—96,9 Teile Rohrzucker. Auch nach der Abnahme vom Baum wird in den Äpfeln aus der in ihnen enthaltenen Stärke Rohrzucker gebildet, derselbe geht aber während der Lagerung der Äpfel im Winter langsam, aber zuletzt doch fast vollkommen in direkt reduzierenden Zucker über. Der Rohrzuckergehalt der Äpfel wird also so lange zunehmen, als die Neubildung aus vorhandener Stärke gröfser ist, als die Umwandlung durch Inversion. Wenn auch in dem Zuckergehalt der Äpfel gewisse Sorteneigentümlichkeiten hervortreten, so ist doch zu berücksichtigen, dafs diese zum Teil durch andere Einflüsse verdeckt werden können. Nur wenn die Proben in allen übrigen Punkten vergleichbar sind, kann der Sortencharakter unverfälscht zum Ausdruck kommen. Die Unters. verschiedener Proben derselben Sorte kann je nach deren Herkunft zu wesentlich verschiedenen Resultaten führen, und die chemische Analyse einer Sorte ist daher für deren Wert zur Obstweinbereitung nicht unter allen Umständen entscheidend. Im Zustande der Baumreife ist der Gehalt an Rohrzucker bei den einzelnen Sorten sehr verschieden. Die Baumreife, deren Bestimmung ja überdies mit einer gewissen Willkür verbunden ist, liefert also die verschiedenen Sorten in einem bezüglich des Zuckergehaltes nicht vergleichbaren Zustande. Es wäre vielleicht richtiger, den Zeitpunkt der völligen Stärkeumwandlung für die Unters. mafsgebend sein zu lassen.

Der allgemeinen Anwendung der FEHLING'schen Methode der Zuckerbestimmung in der Praxis stehen Schwierigkeiten entgegen, und man verzichtet daher bei der Obstweinbereitung fast immer auf genauere Zuckerbestimmung und begnügt sich damit, den Zuckergehalt annähernd aus dem Mostgewicht abzuleiten. Die hierfür

in Anwendung gebrachten Formeln setzen entweder voraus, daſs der Nichtzuckergehalt in allen Mosten derselbe sei, oder aber proportional dem Zuckergehalte wachse. Beide Annahmen sind nach dem Vf. nicht zutreffend, und alle derartigen Ermittelungen sind daher mit einem mehr oder weniger groſsen Fehler behaftet. In seiner früheren Arbeit über die chemische Zus. von Äpfel- und Birnenweinen hat Vf. den Schluſs gezogen, daſs die besseren im Handel befindlichen Kernobstweine ohne Zuckerzusatz hergestellt werden. Das Ergebnis der ausgeführten Zuckerbestimmungen scheint darzuthun, daſs zu einer solchen Verbesserung auch kein zwingender Grund vorhanden ist. Dieselbe ist auch nicht wünschenswert, da eine Erhöhung des Zucker- und damit auch des Alkoholgehaltes bei einem Getränke nicht wünschenswert ist, das, wie die Obstweine, wesentlich als durststillendes Mittel angewandt wird.

Wenn bisher bei der Saftgewinnung aus Äpfeln die Anwendung von W. empfohlen wurde, so hat man dabei immer an eine bessere Auslaugung der wertvollen Bestandteile gedacht. Neuerdings hat aber Rossel den Wasserzusatz auch durch die dadurch bewirkte Erniedrigung des Säuregehaltes der Äpfelweine begründet. Nach den vom Vf. gemachten Erfahrungen ist die Vermehrung des Obstweines durch Zusatz von W. in der Regel mit einer Verminderung der Güte unvermeidlich verbunden und daher nur da zu empfehlen, wo das Ziel der Obstweinbereitung die Erzeugung groſser Mengen eines billigen Getränkes ist, entschieden aber da zu widerraten, wo man die Erzielung einer guten Qualität im Auge haben muſs.

Anhangsweise teilt Vf. noch einige Beobachtungen mit, die sich auf die Abhängigkeit des Zuckergehaltes der Früchte von der Fruchtbarkeit des Baumes beziehen. Das Ergebnis dieser Beobachtungen deutet darauf hin, daſs die Früchte mit groſser Energie die von den Blättern gebildeten Kohlehydrate an sich ziehen und, wenn trotz des Mehrertrages an Früchten diese doch nicht viel ärmer an Zucker sind, so ist dies nur möglich dadurch, daſs die hierbei verbrauchten Kohlehydrate anderen Organen vorenthalten oder entzogen werden. Darauf kann man auch daraus schlieſsen, daſs bei reichem Fruchtertrage der Trieb immer ein mäſsiger ist, und Blütenknospen für das nächste Jahr nur mäſsig veranlagt werden. (LJa. **21**. 427—44. 1/6.) Sachsse.

A. Étard, *Analyse der Chlorophyllauszüge.* Die bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten und grob gepulverten Pflanzen werden in der Kälte vollständig mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Man wendet mindestens 4 kg der trockenen Substanz an. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein Rückstand von wachsartiger Konsistenz zurück. Man behandelt diesen Rückstand mit k. A., bis dieser fast farblos abläuft. Der dann bleibende Rest sieht grünlich aus und giebt durch Krystallisation aus Benzin und Essigäther mit Tierkohle vollständig weiſse Verbb., unter denen sich feste KW-stoffe, Alkohole, Glykole und höhere Glycerine befinden. Die alkoh. Mutterlaugen werden im Vakuum destilliert. Der Rückstand wird mit 2%igem Kali und überschüssigem Ä. behandelt. In denselben gehen über Alkaloide, Alkohole, Glykole und Chlorophyll. Macht man die erhaltenen alkal. Fll. bei Ggw. von Ä. sauer, so gehen in diesen die fetten Säuren über.

Nach der Behandlung der grünen Pflanzen mit Schwefelkohlenstoff geht man dann zur Behandlung derselben mit A. über. Der heiſs bereitete Auszug giebt bei Destillation im Vacuum einen Rückstand von Honigkonsistenz. Man verreibt denselben bis zur Erschöpfung mit k. A., nachdem man das gleiche Volum Glaspulver eingerührt hat. Nacher wird die gleiche Behandlung aber mit Ä. fortgesetzt. Der Rückstand, den der Ä. zurückläſst, besteht aus chlorophyllfreien Extraktivstoffen, von Tanningeschmack, meist braun. Die äther. Lsg. giebt beim Verdunsten Chlorophyllfarbstoffe, die man weiter trennen und reinigen kann. Die alkoh. Lsgg. werden im Vakuum destilliert und geben dabei einen Rückstand, der an k. A. viel sehr grünes Chlorophyll abgiebt. Der in Ä. unl. Rückstand, der dabei bleibt, enthält fast farblose Extraktsubstanzen, die sich in W. u. A. l.

Das Hypochlorin PRINGSHEIM's ist nach TSCHIRCH identisch mit dem *Chlorophyllan* HOPPE-SEYLER's, indes ist auch diese Substanz schlecht definiert und besteht aus Krystallen von KW-stoffen oder festen Alkoholen, die durch grünen Farbstoff gefärbt sind. (Cr. **114**. 1116—18. [16/5.*].) SACHSSE.

Tschirch, *Über das Trichosanthin und das Thallochlor.* Das Fruchtfleisch von Trichosanthes pubera enthält einen roten und grünen Farbstoff; letzteren nennt Verfasser Trichosanthin. Ersterer wurde nur spektralanalytisch untersucht. Der rote Farbstoff geht in Äther über; das mit Ä. erschöpfte Fruchtfleisch giebt an A. den grünen Farbstoff ab, den man nach dem bei der Phyllocyaninsäure angegebenen Verf. reinigen kann: Eindampfen der alkoh. Lsg., Waschen mit W., L. in HCl u. Fällen mit W. Der so erhaltene Körper bildet ein schwarzes Pulver, dessen HCl-Lsg. blau ist. Das Trychosanthin ist der erste grüne Farbstoff, der vom Chlorophyll abweicht. Dagegen ist das in den Gonidien von Cetraria islandica enthaltene sog. Thallochlor mit dem Chlorophyll identisch. (SchwW. **30**. 221—22. 3/6. [5/5.*]. Bern. Chem. Ges.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, *Einige Versuche über die Abnahme des Wassers an organischer Substanz durch die Algenvegetation.* Vf. beweist durch Verss. mit formaldehydschwefligsaurem Natron u. Glycerin, daſs die Assimilation org. Stoffe durch Algen- oder sonstige Pflanzen eine Abnahme an solchen Stoffen in den Nährfl. zur Folge hat. Das formaldehydschwefeligsaure Natrium, $CH_2.OH.SO_3Na$, wird durch Spirogyra nitida bei Ggw. von Dikaliumphosphat gespalten, wobei Formaldehyd frei wird, welch' letzterer wahrscheinlich in Stärke umgewandelt wird. Hieraus resultierte eine Abnahme der Reduktionsfähigkeit der Nährfl. (bestimmt mittels $KMnO_4$). Bei Glycerin enthaltenden Nährfl. hatten die Algen binnen 10 Tagen den gröſsten Teil des Glycerins verbraucht. (AH. **14**. 202—8. Erlangen.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, *Ernährung grüner Pflanzenzellen mit Formaldehyd.* Aus formaldehydschwefligsaurem Natron können grüne Pflanzenzellen Stärke bilden, indem sie das Salz zers. und den freiwerdenden Formaldehyd sofort kondensieren. Das Licht spielt bei dieser Synthese eine bedeutsame Rolle. Bei schwacher Beleuchtung geht die Stärkebildung aus formaldehydschwefligsaurem Natron nur sehr langsam vor sich, im Dunklen erfolgt kein Stärkeansatz, d. h. es wird kein Überschuſs von Kohlehydrat erzeugt. Bei guter Beleuchtung tritt in völlig entstärkten Pflanzen rasch Stärke auf, welche zu sehr bedeutenden Mengen sich anhäufen kann (trotz völligem Ausschlusses der CO_2-Assimilation). Die Versuchspflanzen erfahren bei Zufuhr jenes Salzes und Ausschluſs von CO_2 eine erhebliche Trockensubstanzvermehrung. Indem Spirogyren in einer 0,1 %igen Lsg. von formaldehydschwefligsaurem Natron vegetieren, nimmt die Fl. rasch und sehr bedeutend ab an Reduktionsvermögen gegen Kaliumpermanganat. Das Salz wird verbraucht. Die BAEYER'sche Assimilationshypothese, wonach aus CO_2 Formaldehyd und aus diesem Kohlehydrat entsteht, läſst sich experimentell nur zum Teil beweisen. Die zweite Phase des nach dieser Hypothese in den Pflanzen sich abspielenden Vorganges kann künstlich herbeigeführt werden, indem man den Pflanzen Formaldehyd in Gestalt von formaldehydschwefligsaurem Natron darbietet, sie bilden daraus Stärke. Nicht aber gelingt es, in den CO_2-assimilierenden Pflanzen Formaldehyd nachzuweisen und damit experimentell zu beweisen, daſs sie die CO_2 zuerst in Formaldehyd verwandeln. Doch kann die Unerbringlichkeit dieses Beweisgliedes wohl nicht gegen die BAEYER'sche Hypothese benutzt werden, da der Formaldehyd zu reaktionsfähig ist, als daſs er in der chemisch thätigen Zelle als solcher bestehen könnte; er wird sofort kondensiert und häuft sich nie in nachweisbarer Menge an. (LJa. **21**. 445—65. 1/6.) SACHSSE.

C. Wehmer, *Über Oxalsäurebildung durch Pilze* (**92**. I. 171.) Das Kalk- oder Kaliumsalz der Oxalsäure findet man bei Vertretern fast aller Pflanzengruppen, und

gehen die Ansichten über die Natur der Entstehung dieser in der Pflanzenwelt weit verbreiteten Säure auseinander. Die vom Vf. zur Aufklärung der Frage bei Pilzen (Mukor-, Penicillium-etc-Arten) angestellten Unterss. führten zu folgenden Resultaten: Die chemische Natur des im Stoffwechsel umgesetzten Materials ist für die Entstehung der Oxalsäure belanglos, indem sie sowohl bei der Ernährung durch Zucker, Stärke, Glycerin, organische Säuren, als auch bei der durch Eiweifs etc. gebildet wird. Die Säure scheint als ein allgemein gegebenes Produkt zu dem Stoffumsatz im Atmungsprozefs in naher Beziehung zu stehen und ist in vielen Fällen eine beträchtliche Menge Kohlensäure auf zerfallende Oxalsäuregruppen zurückzuführen. Unter bestimmten Verhältnissen entsteht die Säure in freiem Zustande, und ist die Bindung an eine Base sekundärer Natur. Es ist das reale Auftreten von Oxalsäure in Pilzkulturen nur eine Frage der obwaltenden Bedingungen. Das Fehlen der Säure weist auf eine totale Zerstörung der gebildeten hin, und entsprechen die thatsächlich ermittelten Mengen dem der Zerstörung entgangenen Rest. Durch experimentellen Eingriff läfst sich das Auftreten der Säure vollständig ausschliefsen oder im Gegenteil eine Säureansammlung hervorrufen, und zwar letztere hinsichtlich der Quantität sogar nach Wunsch. — Die Übertragung dieser Resultate auf höhere Pflanzen gewährt einen Einblick in die für die Oxalatbildung mafsgebenden Bedingungen, wobei die jeweilig innerhalb der Zelle gegebenen Umstände in betracht kommen. Eine disponibel werdende Basis, ein zersetzbares Kalksalz etc. können die Entstehung eines Oxalats zur Folge haben, und können z. B. junge Frühjahrszweige oxalatfrei sein, während nach einer gewissen Zeit in ihnen reichlich Oxalsäure auftritt. (A. **269**. 383—89. 9/5. [22/1.] Leipzig. Bot. Inst. d. Univ.) WACHTER.

Hermann Vöchting, *Abhängigkeit des Laubblattes von seiner Assimilationsthätigkeit.* Vf. behandelt die Frage, ob die Blätter, wenn sie ihre Assimilationsthätigkeit nicht erfüllen können, zu Grunde gehen, ob also mit anderen Worten die Zufuhr von Nährstoffen von anderen Teilen der Pflanze zu ihrer Erhaltung genügt oder nicht. Die vom Vf. angestellten Verss. lehren nun übereinstimmend, dafs das Leben des ausgebildeten Laubblattes an seine Assimilationsthätigkeit gebunden ist, und zwar unmittelbar. Wird diese durch Entziehung der CO_2 gehemmt, so treten Störungen ein, die früher oder später mit dem Tode endigen. Es wiederholt sich also auch hier die bekannte Erfahrung, dafs Organe, die ihre Funktion nicht erfüllen, abgestofsen werden. Aber nicht nur das ausgewachsene Blatt, auch das sich entwickelnde Blatt ist von seiner Assimilationsthätigkeit abhängig, doch sind hier zwei Stadien zu unterscheiden. Das erste, in welches die Anlage des Blattes am Vegetationspunkte und seine nächste Gestaltung fällt, ist nicht an den Assimilationsprozefs gebunden. Dasjenige aber, das sich vorzüglich als das der Entfaltung, der Flächen- und Volumzunahme darstellt, steht im Abhängigkeitsverhältnisse von jenem Prozesse.

Unter den Vorstellungen über die Art, in welcher die Hemmung der Assimilation störend auf das Leben des Blattes eingreifen kann, scheinen zwei die nächstliegenden zu sein. Im Laubblatte findet die Bewegung der Assimilate stets nach der Basis hin statt. Die Form der Bewegung beruht offenbar auf dem anatomischen Baue des Blattes, vor allem seiner leitenden Elemente. Man gelangt daher zu der Vorstellung, dafs von einem gewissen Alter an die fraglichen Elemente das zur Erhaltung des Blattes erforderliche Material anfangs nur schwer und schliefslich gar nicht mehr von der Basis nach der Spitze hin leiten können. Vf. hat zweitens gezeigt, dafs das sich entwickelnde Blatt auch im CO_2-freien Raume ein erhebliches Wachstum erfährt. Die Störungen des Wachstums, welche unter abnormen Bedingungen eintreten, lassen aber schliefsen, dafs die von der Basis zugeleiteten Stoffe allein nicht genügen, und dafs es noch weiterer Zufuhr bedürfe. Offenbar kann es sich dabei nicht um beliebige Assimilationsprodukte handeln, da nicht einzusehen ist, warum diese nicht auch vom Baume her bezogen werden sollen. Vielmehr mufs das Verhältnis derart sein,

daſs, sobald das Blatt in das Stadium der eigentlichen Entfaltung eintritt, sein Wachstum und seine Assimilation mit einander verbundene und von einander abhängige Vorgänge darstellen. Vielleicht sind es namentlich die Assimilationsorgane des Blattes, die nur dann normal wachsen können, wenn sie zugleich assimilieren können. (Bot. Ztg. 1891. 113—25. 129—42; Bied. **21**. 169—72. März.) SACHSSE.

Manfred Bial, *Diastatische Wirkung des Blut- und Lymphserums.* Im Serum des Blutes u. der Lymphe ist ein diastatisches Ferment enthalten, in den roten Blutkörperchen ist ein solches nicht nachzuweisen. Das diastatische Ferment des Blut- und Lymphserums unterscheidet sich von demjenigen des Speichels, des Pankreas und der gekeimten Gerste dadurch, daſs es Stärke nicht in Maltose und Dextrin, sondern in Dextrose verwandelt. Die Menge der hierbei entstehenden Dextrose ist dieselbe oder annähernd dieselbe wie die, welche sich beim Kochen der Stärke mit Salzsäure bildet. Bei nicht maximaler Saccharifikation findet man neben dem Traubenzucker Dextrin. Maltose und Achroodextrin werden durch das diastatische Ferment des Blutserums gespalten. Glycerin beeinträchtigt die Wirkung des Fermentes. Bei Anwesenheit von Glycerin wird Stärke und Achroodextrin nur unvollkommen umgewandelt, die Maltose kaum merklich angegriffen. (PAr. **52**. 137—56. 10/5. Breslau. Physiol. Inst.) SACHSSE.

F. Röhmann, *Das diastatische Ferment der Lymphe.* Die vorstehenden Verss. von BIAL haben nach der Meinung des Vf. in einwandfreier Weise gezeigt, daſs das Serum des Blutes und der Lymphe ein saccharifizierendes Ferment enthält. Man kann nun die Frage aufwerfen, ob dieses Ferment im Blute des lebenden Tieres zirkuliert und aus diesem in die Lymphe übertritt, oder ob die saccharifizierende Wirkung des Blut- und Lymphserums die Folge postmortaler Veränderungen des Blut- und Lymphplasmas und der in ihnen enthaltenen zelligen Elemente ist. Nach Erörterung verschiedener Methoden, die man zur Lsg. dieser Frage einschlagen kann und auch zum Teil eingeschlagen hat, kommt Vf. zu dem Schlusse, daſs es kein Mittel giebt, um den zwingenden Beweis für das Vorhandensein des diastatischen Fermentes im kreisenden Blute zu erbringen. Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Lymphe. Man kann nachweisen, daſs innerhalb der Lymphgefäſse, ohne daſs die normalen Verhältnisse wesentlich geändert werden, eine Umwandlung von Glykogen in Zucker erfolgt. Nach der intralymphatischen Injektion von Glykogen steigt ausnahmslos der Prozentgehalt der Lymphe an Zucker, und diese Zuckerzunahme kann nur darauf beruhen, daſs in der Lymphe ein diastatisches Ferment enthalten ist, das die Saccharifikation des Glykogens bewirkt. Es liegt kein Grund zu der Annahme vor, daſs dasselbe erst unter dem Einflusse der Injektion entsteht. Diese Verss. gestatten zugleich einen Rückschluſs auf das diastatische Ferment des Blutes. Das diastatische Ferment der Lymphe kann nur aus dem Blute oder den Geweben herstammen. Ist letzteres der Fall, so wird das Ferment durch die Lymphe dem Blute zugeführt. Ein kleiner Teil desselben wird durch den Harn ausgeschieden, ein Teil bleibt im Blute. Auf ihn wird man die saccharifierende Wirkung desselben beziehen müssen. Gelangt das diastatische Ferment in die Lymphe nicht aus den Geweben, sondern aus dem Blute, so sind die obigen Verss. der direkte Beweis, daſs das diastatische Ferment im Plasma des kreisenden Blutes enthalten ist. (PAr. **52**. 157—64. 10/5. Breslau. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Leon Lilienfeld, *Hämatologische Untersuchungen. Erste Mitteilung.* Die neben den roten und weiſsen Blutkörperchen im Blute enthaltenen *Blutplättchen* wurden mikrochemisch, namentlich durch Behandlung frischen Blutes mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit untersucht. Als Ergebnis dieser Untersuchungen betrachtet es der Vf., daſs die körnige M. der Plättchen aus Nucleïn, die homogene M. vorwiegend aus Eiweiſs besteht. Durch die Pepsinverdauung wird das Nucleïn als solches aus

seiner Verb. mit dem Eiweifs, die in den Plättchen vorhanden ist, herausgelöst und ist dann durch seine chemischen Rkk. zu charakterisieren. Im Laufe seiner Arbeit teilt der Vf. ein von KOSSEL aufgestelltes Schema über die Beziehungen des Nucleoalbumins und Vitellins zu einander und über deren Zersetzungsprodd. unter dem Einfluſs gewisser Agentien mit. (DBR. 1892. 115—54. Berlin; Chem. Abteilung des physiol. Institutes. 29/4.) BODLÄNDER.

Bertin-Sans und **J. Moitessier**, *Einwirkung von Säuren auf das Blut und Bildung von Oxyhämoglobin.* (BPar. [3.] **7**. 300—4. 20/5. — C. **92**. I. 821.) SACHSSE.

Leon Lilienfeld, *Leukocyten und Blutgerinnung.* Nach der Theorie ALEXANDER SCHMIDT's bewirkt das Fibrinferment, ein Zersetzungsprod. der Leukocyten, die Faserstoffgerinnung, indem es den Zusammentritt der fibrinoplastischen Substanz oder des Paraglobulins mit dem Fibrinogen zu Fibrin veranlaſst. Vf. führte nun seine Unters. aus, um Aufklärung zu erhalten, welcher Teil der Zelle den Ausgangspunkt für die Faserstoffgerinnung bildet, und welcher primäre Stoff derselben die Fibrinbildung vollzieht. Durch seine Unters. und die mikroskopischen Befunde kommt nun Vf. zu dem Schluſs, daſs das koagulative Vermögen der Leukocyten, das man bisher dem Zellenleib derselben zuschrieb, auf ihren Zellkern zu übertragen ist. Die Faserstoffgerinnung ist eine Funktion des Zellkerns der Leukocyten. Der gerinnungsauslösende Stoff des Zellkerns der Leukocyten ist ein in Säuren l., phosphorreiches Proteïd, das *Leukonucleïn*. Mikroskopisch kommen die nahen Beziehungen des Zellkerns der Leukocyten in der Entsendung der Fibrinfäden, wandständigen Lagerung der Kerne und der Karyoschise zum Ausdruck. Es existiert kein Grund, um den Nucleïnplättchen einen aktiven Anteil an der Gerinnung abzusprechen. In den Zellkernen der Leukocyten befindet sich in Verb. mit dem Leukonucleïn ein peptonartiger Körper, das *Histon*.

Das *Leukonucleïn* ist auſser in Säuren auch sll. in verd. Neutralsalzlsgg. und in ganz verd. Na-Carbonat, Phosphat und Hydrat, Ammoniak und Ammoniumsulfid, unl. in W., A., Ä., Bzl. Die neutrale Lsg. des Leukonucleïns wird gefällt durch CO_2, Essigsäure, HCl, Platinchlorid, Silbernitrat, Quecksilberchlorid. Die Lsg. ist nicht fällbar durch Sättigen mit Magnesiumsulfat oder Kochsalz. Aus der Lsg. in Natronhydrat oder Carbonat fällt durch A. die Na-Verb. des Leukonucleïns, die in W. ll. ist. Aus der wss. Lsg. der Na-Verb. fällt durch $BaCl_2$ die Ba-Verb. Das Leukonucleïn ist danach als Säure aufzufassen. Es zersetzt Wasserstoffsuperoxyd, indes geht diese Eigenschaft nach Behandlung mit A. und Ä. verloren. Nach der Behandlung mit A. wird es auch in Na-Carbonat, Salzen und Säuren unl. Versetzt man eine klare salzsaure Lsg. des Leukonucleïns mit Pepsinsalzsäure und erhält sie im Brütofen bei Körpertemperatur, so entsteht ein Nd. mit erhöhtem Phosphorgehalte. In alkal. Lsg. spaltet sich das Leukonucleïn in Eiweifs und Leukonucleïnsäure. Durch Mischen einer schwach essigsauren beliebigen Eiweifslsg. mit einer essigsauren Leukonucleïnsäurelsg. entsteht ein Nd., der eigentümlicherweise im Überschusse der Säure wieder l. ist. Das auf diese Weise regenerierte Leukonucleïn zeigt also dieselben Eigenschaften, wie das aus den Leukocyten dargestellte. Durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure liefert die Nucleïnsäure als weitere Spaltungsprodd. freie Phosphorsäure und die charakteristischen N-reichen Nucleïnbasen, Adenin, Hypoxanthin, Guanin. Wie KOSSEL fand, liefert die Nucleïnsäure aus der Thymusdrüse als Spaltungsprod. auch ein Kohlehydrat. Das Leukonucleïn hat vor und nach der Reinigung durch Auflösung in Na-Carbonat dieselbe Zus.:

C 48,81, H 7,21, N 16,85, P 2,425, S 0,702.

Vor mehreren Jahren (vgl. **84**. 744) hat KOSSEL in den Kernen der roten Blutkörperchen der Gans einen propeptonartigen Körper, das *Histon*, gefunden. Auch

aus den Leukocyten läfst sich eine Substanz isolieren, die alle Eigenschaften des von KOSSEL beschriebenen Histons hat. Dieselbe enthielt 52,34% C und 7,31% H (KOSSEL fand für sein Präparat 52,31, bez. 7,20%). Da das Histon in W. l. ist, im Wasserextrakt der Leukocyten aber keine Spur davon nachzuweisen ist, so mufs das Histon in chemischer Verb. mit dem Leukonucleïn in den Leukocyten vorhanden sein. Diese in W. l. Verb. läfst sich durch Fällung der Wasserextraktes mit A. und Ä. darstellen. Durch Fällung der wss. Lsg. dieser Verb. mit Säure bekommt man im Filtrate einen durch NH_3 fällbaren Körper, das Histon.

Auf Veranlassung KOSSEL's führte Vf. auch eine Analyse der aus der Thymusdrüse isolierten Leukocyten aus, wobei sich im Mittel folgende Zahlen ergaben: Trockensubstanz der Leukocyten 11,49%. Auf 100 Teile Trockensubstanz berechnet fand Vf.:

Gesamtphosphor	3,036	Lecithin	4,51
Gesamtstickstoff	15,05	Fette	4,02
Eiweifsstoffe	1,76	Cholesterin	4,40
Leukonucleïn	68,78	Glykogen	0,80
Histon	8,67	Silberverb. d. Nucleïnbasen	15,17

(DBR. 1892. 167—74. [1/4.*].) SACHSSE.

J. Seegen, *Zur Zuckerbildung in der Leber. Entgegnung auf die Kritik des G.-R. Prof. Pflüger.* In seiner Erwiderung auf die Bemerkungen des Vf. (**92.** I. 37) hat PFLÜGER (**91.** II. 713. **92.** I. 37) alle Bedenken zusammengestellt, welche gegen die Zuckerbildung in der Leber als einer normalen Funktion derselben geltend gemacht werden können. Namentlich stützt sich PFLÜGER auf die Sträubungstheorie von PAVY, wonach die Zuckerbildung bei Tieren, an denen eingreifende Operationen vorgenommen werden, nur eine Rk. gegen den Eingriff, aber keine normale Thätigkeit ist. Der Vf. widerlegt diese Einwände eingehend auf Grund seiner älteren Versuche und entkräftet die gegen die Versuchsanordnung des Vf. von PFLÜGER erhobenen Bedenken. Der Vf. nimmt an, dafs die aus der stickstoffhaltigen Nahrung stammenden Eiweifskörper in der Leber vollständig umgesetzt werden, dafs der Stickstoff sich dabei in Harnstoff, der Kohlenstoff in Zucker umwandelt, und dafs letzteres das Brennmaterial sei, welches die gesamte Arbeitsleistung des Körpers, in welcher Form sie auch auftritt, ermöglicht. (DBR. 1892. 34—53. Wien. 29/4.) BODLÄNDER.

Sigmund Fränkel, *Glykogen.* Mit Unterss. über Spaltungsprodd. des Glykogens beschäftigt, schien es dem Vf. wünschenswert, den Einfluſs der Siedehitze bei der Darstellung dieses Körpers zu vermeiden, da diese vielleicht auch bereits Veränderungen hervorruft. Nach verschiedenen Verss. blieb Vf. bei der folgenden Darstellungsweise stehen, nach der es mühelos gelingt, sehr billig sich gleich bei der ersten Fällung ein vollständig reines Präparat zu verschaffen, resp. das Glykogen quantitativ in Leber und Muskeln zu bestimmen. Zur Darstellung gröfserer Massen empfiehlt es sich, das betreffende Organ rasch zerkleinert in eine 2—4%ig. Lsg. von Trichloressigsäure (Fällungsmittel der Eiweifskörper nach RAABE und OBERMAYER) in W. zu werfen, wobei man auf 100 g nicht mehr als 250 ccm Fl. zu nehmen hat. Die Leber wird kurze Zeit darin verrieben, filtriert, mit derselben Lsg. nachgewaschen, das Filtrat mit dem doppelten Volum A. gefällt, nach 12 Stdn. der A. abgehebert, das Glykogen auf ein Filter gebracht und mit 60%ig. A. nachgewaschen, bis dieser nicht mehr sauer reagiert, hierauf mit 95%ig. und absolutem A., schliefslich mit Ä. gewaschen. Man erhält auf diese Weise ein schneeweifses, nahezu aschefreies und ganz stickstofffreies Präparat, dasselbe giebt die Jodreaktion wie gewöhnliches Glykogen, Leberglykogen färbt sich rot, Muskelglykogen violett. Mit Säuren gekocht, entsteht Dextrose, nach Einw. von Speichel reduziert die Substanz Cu-Lsg., Zus. nach dem

Trocknen bei 110° am besten mit $(6C_6H_{10}O_5).H_2O$ übereinstimmend $[\alpha]_D$ fand Vf. bei verschiedenen Präparaten zwischen 197,14 und 198,869, Mittelwert 197,891.

Bei einem der Vers. zur Darstellung des Glykogens wurde die Leber vor der Extraktion mit A. gehärtet und gab dann an das W. keine Spur von Glykogen ab. Sobald indes dem W. Sublimat, essigsaures Zink oder Chlorzink, Salzsäure und Jodquecksilberkalium zugesetzt wurden, gingen sofort erhebliche Mengen Glykogen in Lsg. Es ist also nicht, wie man zur Erklärung dieser Erscheinung angenommen hat die Saccharifizierung des Glykogens, die uns hindert, in kalt bereiteten Auszügen Glykogen zu finden, sondern es geht überhaupt kein Glykogen oder nur Spuren in Lsg., da dieser Körper nicht als solcher in der Leber vorhanden ist, sondern erst durch unsere Darstellungsweisen abgespalten wird. Da nun alle Agenzien, die man hierbei anwendet, Fällungsmittel der Eiweifskörper sind, so kann man vermuten, dafs in der Leber Verbb. von Eiweifskörpern mit Glykogen gebenden Kohlehydraten vorhanden sind. (PAr. **52**. 125—36. 10/5. Wien.) SACHSSE.

Arm. Gautier und **L. Landi**, *Rückständiges Leben.* Vff. werfen die Frage auf, ob bei einem plötzlich getöteten gesunden Tiere das Leben jeder einzelnen Zelle sofort mit erlischt, oder ob die Zellen insofern weiter leben, als sie mittels ihrer Fermente noch einen gewissen Stoffwechsel forterhalten. Verschiedene Erscheinungen (O-Absorption und CO_2-Produktion von Muskeln, Rk. auf elektrische Reize etc.) sprechen für das Bestehen eines solchen rückständigen Lebens, und Vff. haben versucht, diese Thatsache auch an chemischen Erscheinungen nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde frisches Ochsenfleisch in drei Teile geteilt und in dem einem Teile sofort bestimmt: W., Trockenrückstand, Fett, l. Eiweifsstoffe, unl. Eiweifsstoffe, Collagen, peptonisierbare Substanzen, Glykogen, Glykose, Harnstoff, Milchsäure, Extraktivstoffe, basische Verbb., l. und unl. Mineralstoffe, die eingeschlossenen Gase, die Acidität. Die anderen Stücke wurden zunächst durch Eintauchen in verd. Cyanwasserstoffsäure von oberflächlich anhängenden Mikroben befreit und dann in verschlossene Gefäfse gebracht, aus denen die Luft ausgepumpt wurde. Die eine der so vorgerichteten Proben blieb 35 Tage, die andere 93 Tage stehen. Nach dem Öffnen der Apparate wurde zunächt die Abwesenheit fremder Mikroorganismen konstatiert, und dann wurden dieselben Bestimmugen wie mit der ersten Probe ausgeführt. Vff. geben zunächst nur die Resultate dieser Bestimmungen in einer grofsen Tabelle, indem sie versprechen, das Methodische und die aus der Beobachtung dieser Selbstverdauung zu ziehenden Schlüsse demnächst nachzutragen. (Cr. **114**. 1048 bis 1053. [9/5.*].) SACHSSE.

Armand Gautier und **L. Landi**, *Produkte der vom lebenden Körper getrennten Gewebe und Muskeln.* Vff. haben kürzlich (vorst. Ref.) Mitteilung über Unterss. gemacht, durch die sie die Frage zu beantworten suchten, ob mit dem Tode des tierischen Gesamtorganismus auch sofort der Tod der einzelnen Zellen eintrete, oder ob in diesen der Stoffwechsel noch einige Zeit nach dem Tode fortdauere. In ihrer jetzt vorliegenden Mitteilung geben sie die Beschreibung der von ihnen zur Bestimmung der einzelnen Verbb. angewandten Methoden. — 1. *Wasser.* Die Substanz wurde im CO_2-Strome bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. — 2. *Lösliche, koagulierbare Eiweifsstoffe.* Das fein zerhackte Fleisch wurde mit k. W. erschöpft. Die Fll. wurden auf dem Wasserbade auf $^1/_8$ konzentriert und mit einer gesättigten Lsg. von Na_2SO_4 mit etwas Essigsäure gefällt. Das Koagulum wurde mit W., dann mit einer schwachen Alkalilsg. gewaschen, um etwas Caseïn zu entfernen, dann mit W., A. u. Ä. — 3. *Caseïn.* Die alkal. Fl., mit einer Spur Kalksalz versetzt u. genau mit Essigsäure gesättigt, gab etwas Caseïn. Die Hauptmasse des Caseïns findet sich aber in der Fl, die das Fleisch während des Versuches ausschwitzt. — 4. *Unl. Eiweifsstoffe.* Man bestimmt dieselben in dem Fleische nach Behandlung desselben mit k. W., sd. W., A. u. Ä. unter Berücksichtigung der unl. Mineralstoffe. — 5. *Unlösliche*

peptonisierbare Eiweifsstoffe. Das mit kaltem W. erschöpfte Fleisch wurde mit künstlichem Verdauungsgemisch behandelt. Die verdampfte Fl. gab als Rückstand die Peptone, die getrocknet u. gewogen werden. — 6. Die *Brühe.* Ein grofser Teil des gehackten Fleisches wurde mit W. ausgekocht. Die so erhaltene Brühe diente weiter zur Bestimmung der unter 7—9 genannten Körper. — 7. *Harnstoff.* Die ganz schwach mit Essigsäure angesäuerte Brühe wurde mit Quecksilbernitrat gefällt und filtriert. Die Fl. wurde mit Na-Carbonat gesättigt und ein kleiner Überschufs von Quecksilbernitrat zugesetzt. Man mufs dabei die Fl. mit Na-Carbonat immer neutral erhalten. Die Hg-Verb. wird mit H_2S zers. Die im Vakuum bei 40° konzentrierte Fl. giebt nach Neutralisierung mit Ammoniumcarbonat einen Rückstand, den man mit konz. A. aufnimmt, um den Harnstoff zu lösen. Die Prüfung darauf fiel immer negativ aus. Zusammen mit dem Harnstoff fällt Quecksilbernitrat immer viel basische Substanzen, obwohl nicht alle, die in der Brühe vorhanden sind.

8. *Trennung und Abscheidung der Basen.* Die folgende von GAUTIER ausgearbeitete Methode ist zum gröfsten Teile neu und gestattet allgemeine Anwendung selbst auf Pflanzen. Bei dem Fleisch fällt man die auf $^1/_8$ im Vakuum bei 100° konzentrierte und dann erkaltete Fl. mit neutralem Bleiacetat. Der Bleiniederschlag enthält eine geringe Menge salzbildender Substanzen, die man mit schwacher Kalilauge ausziehen kann, und die aus der mit Essigsäure gesättigten alkalischen Lsg. mit Cu-Acetat gefällt werden. Die von dem obigen Bleiniederschlag getrennte Fl. wird mit H_2S von Blei befreit, auf die Hälfte konzentriert und dialysiert. Alle Basen dialysieren, Gelatine und analoge Verbb. bleiben zurück. Die dialysierte Fl. wird konzentriert, mit Salpetersäure angesäuert und mit phosphormolybdänsaurem Natron gefällt. Der gut ausgewaschene Nd. wird mit überschüssigem neutralen Bleiacetat gekocht. Hierbei bildet sich Bleiphosphat und Molybdat, während die Basen mit dem gröfsten Teile des Xanthins u. Carnins in die Fl. übergehen. Nachdem man dann das Filtrat mit H_2S vom Blei befreit hat, dampft man im Vakuum ein u. nimmt den Rückstand mit A. von 50° auf. Es bleibt ein Rückstand, derselbe besteht aus den *Basen A*, enthaltend den gröfsten Teil von Xanthin, Sarcin, Guanin, Carnin, Kreatin und Kreatinin. Man behandelt mit schwachem Ammoniak, das nur die Kreatinbasen ungelöst läfst. Die Xanthinbasen trennt man voneinander, indem man das Ammoniak verdunsten läfst. Adenin u. Guanin scheiden sich ab, Xanthin u. Sarcin bleiben gelöst. Man fällt das Xanthin mit ammoniakalischem Bleiessig, das Sarcin bleibt in der Fl.

Die alkoh. Fl., die die Basen *A* nicht mehr enthält, wird neutralisiert, konzentriert und mit Quecksilberchlorid behandelt. Hierdurch wird eine Reihe anderer Basen gefällt (*B*), während die *Basen C* in Lsg. bleiben. Das Hg-Salz wird mit H_2S zersetzt, die filtrierte Fl., die die *Basen B* enthält, giebt mit Cu-Acetat in der Kälte und mit demselben Reagens auch in der Wärme (Xanthinbasen) einen Nd. Die Basen, die von Cu-Acetat nicht gefällt werden, sind die wichtigsten. Man scheidet aus der Fl. das überschüssige Cu durch H_2S ab u. verdampft zur Trockne. Nimmt man dann mit A. auf, so kann Guanin, Kreatinin und selbst Kreatin zurückbleiben, während sich auflösen: Neurin, $C_5H_{13}NO$, Cholin, $C_5H_{15}NO_2$, die Butylendiamine und analoge, Neuridin, $C_5H_{14}N_2$, die Äthylenimine, die Hydropyridinbasen u. Homologe, ebenso wie die Alkaloide, die bei der Dest. mit Kalk reichlich Pyrrol geben. Alle diese Verbb. sind sehr giftig.

Basen C. Die alkohol. Lsg., aus der die Basen *B* durch $HgCl_2$ gefällt sind, wird durch Verdampfen von A. befreit u. mit H_2S, dann mit Bleiacetat behandelt. Die filtrierte und mit H_2S gereinigte Fl. wird eingedampft. Der Rückstand wird mit verd. A. behandelt, wobei Kreatin und analoge Basen zurückbleiben. Die Fl. enthält Oxyäthylenamin, Methylguanidin etc. Alle Basen, die nicht durch $HgCl_2$ gefällt, sind giftig.

9. *Gelatine, Peptone und Extraktivstoffe.* Die Gelatine bleibt bei der Dialyse zurück und kann dann durch Phosphormolybdat gefällt und aus diesem Nd. durch Kochen desselben mit Bleizucker in Freiheit gesetzt werden. Die Extraktivstoffe finden sich in dem durch Phosphormolybdat nicht fällbaren Teile, man erhitzt mit etwas überschüssigem Baryt auf 100°, filtriert, fällt den Baryt mit H_2SO_4, verdampft zur Trockne, trocknet und wägt. Peptone sind in der Fl. in kaum wahrnehmbarer Menge. 10. *Fette und in Äther lösliche Substanzen.* Verfahren wie üblich.

11. *Glykogen und Glykose.* Man konzentriert die Brühe aus 300 g Fleisch rasch im Vakuum bei 40° und fällt mit Jodkaliumjodquecksilber mit successivem Zusatz von HCl. Nach Filtration setzt man zu der Fl. das 40fache Volum absoluten A. Der sich nach und nach absetzende Nd. wird in sd. W. gelöst, und die auf 50 ccm gebrachte Fl. wird mit 4 ccm HCl, D. 1,09, drei Stunden bei 95° digeriert. Unter diesen Umständen wandelt sich Glykogen vollständig in Glykose um. 12. *Ammoniak und Ammoniaksalze.* Nachdem man die Brühe schwach angesäuert und im Vakuum bei 45° auf $^1/_5$ konzentriert hat, bringt man sie unter eine mit Hg abgesperrte Glasglocke über titrierte Schwefelsäure. Man läßt dann etwas Kalkmilch zutreten und titriert die Säure nach acht Tagen von neuem. 11. *Salze*, wurden nach den üblichen Methoden bestimmt. 14. *Gase*, wurden mit der Luftpumpe abgesaugt. 15. *Acidität.* Dieselbe wird in den k. oder h. Extrakten mit Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt. 16. *Milchsäure u. milchsaure Salze.* Die freie Säure wird direkt aus dem Rückstande der Brühe mit Ä. ausgezogen. Die Laktate werden dann mit etwas HCl ausgezogen, und die Behandlung mit Ä. wird wiederholt. (Cr. **114**. 1154 bis 59. [23/5.*].) SACHSSE.

Ad. Carnot, *Untersuchung von Knochen auf Fluor.* Vf. giebt folgende Analysen: I. Mittelstück eines menschlichen Schenkelknochens, II. Kopf desselben, III. Schenkelknochen des Ochsen, IV. Knochen der Seekuh, V. Schenkelknochen des Elephanten, VI. Elephantenzahn, VII. Elfenbein.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
$Ca_3P_2O_8$	87,45	87,87	85,72	81,82	90,03	86,67	82,08
$Mg_3P_2O_8$	1,57	1,75	1,53	2,62	1,96	3,82	15,72
CaF_2	0,35	0,37	0,45	0,63	0,47	0,43	0,20
$CaCl_2$	0,23	0,30	0,30	0,36	0,20	0,39	Spur
$CaCO_3$	10,18	9,23	11,96	14,25	7,27	8,60	2,04
Fe_2O_3	0,10	0,13	0,13	0,15	0,15	0,20	0,08
	99,88	99,65	100,09	99,83	100,08	100,11	100,12

Die Elephantenzähne u. das Elfenbein enthalten aufsergewöhnlich viel Magnesia und wenig F und Cl. Hieran reiht Vf. noch die folgenden Analysen fossiler Knochen, und zwar I. Knochen eines Pflanzenfressers, quaternär, II. Knochen eines Ochsen, quaternär, III Knochen einer Seekuh:

	I	II	III
$Ca_3P_2O_8$	67,90	79,05	71,39
$Mg_3P_2O_8$	1,97	0,65	2,27
$Fe_2P_2O_8$	7,62	1,06	6,86
CaF_2	0,88	1,70	3,82
$CaCl_2$	0,44	0,48	0,30
$CaCO_3$	20,00	15,98	15,68
SiO_2	0,75	0,10	0,35
	99,56	99,02	100,67

Im Vergleiche mit den recenten Knochen hat sich das Ca-Phosphat etwas vermindert, das Ca-Carbonat vermehrt. Das Eisenoxydulphosphat ist auf Kosten des Ca-Phosphates entstanden, es tritt in Gestalt bläulicher Körnchen auf. Das $CaCl_2$ hat sich nicht merklich geändert, dagegen ist CaF_2 ganz überraschend gestiegen, wie sich auch bei anderweiten Bestimmungen mit Knochen aus dem Miocän und Pliocän zeigte, bei denen Gehalte von CaF_2 zwischen 4,22 und 6,21% beobachtet wurden. Dieses Fluorcalcium mufs aus der Umgebung in die fossilen Knochen eingedrungen sein. (Cr. **114**. 1189—92. [23/5.*].) SACHSSE.

A. H. Church, *Untersuchungen über Turacin, ein tierisches kupferhaltiges Pigment. Teil II.* In Fortführung der 1869 veröffentlichten Unterss. legt der Vf. eine Tafel über die geographische Verbreitung der Familie der Musophagiden, eine Karte mit den Spektren der Lsgg. von Turacin und einen Bericht über chemische Unterss. des Stoffes vor. Von den 25 bekannten Spezies der Musophagiden enthalten nur die der Gattungen Turacus, Gallirex und Musophaga das organische Pigment *Turacin*, während von den Arten der Gattungen Corythaeola, Schizorhis und Gymnoschizorhis keine den Farbstoff besitzt; auch gemeinsame zoologische Merkmale unterscheiden die beiden chemisch verschiedenen Unterabteilungen der Familie wesentlich voneinander. Das Turacin enthält 53,69% C, 4,60% H, 7,01% Cu, 6,96% N u. 27,74% O. Die alkalischen Lsgg. des Turacins zeigen aufser den beiden vorher beschriebenen Absorptionsstreifen eine breite Bande von λ 496 bis λ 475, die ammoniakalische Lsg. des isolierten Farbstoffes aufserdem eine Bande von λ 605 bis λ 589, die vielleicht von einem Zersetzungsprod., welches während der Isolierung entsteht, herrührt. Eine ammoniakalische Lsg. des Turacins ist seit 23 Jahren unverändert geblieben. Erhitzt man trockenes Turacin schnell auf hohe Temperatur, so entsteht ein flüchtiges, kupferhaltiges, rotes Destillat, welches in wss. NH_3 unl., in Ä. l. ist und daraus krystallisiert erhalten werden kann. Bei allmählicher Erwärmung durch Quecksilberdampf zers. sich das Turacin, wird in wss. Ammoniak unl. und entwickelt bei stärkerer Erhitzung kein Destillat. Turacin zeigt einige Analogien mit Hämatin und giebt bei der Lsg. in rauchender H_2SO_4 ein gefärbtes Derivat, das Turacoporphyrin, welches dem aus Hämatin entstehenden Hämatoporphyrin sehr ähnlich ist, aber kein Kupfer enthält, während im Hämatoporphyrin Eisen vorhanden ist. (Royal Society; ChN. **65**. 218. 6/5.) BODLÄNDER.

P. Carles, *In welchem Zustande kommt die Phosphorsäure im Harn vor?* Wenn der Harn sich in der Harnblase befindet, weist er, abgesehen von einigen seltenen pathologischen Fällen, freie Säure auf, u. zwar infolge der Resorption: 1. von Fleischmilchsäure aus den Muskeln; 3. von Säuren, wie Hippursäure, Oxalsäure u. besonders von Harnsäure, welche sich durch Oxydation der Eiweifsstoffe der Nahrungsmittel bilden. Nach BOUCHARD soll auch Phosphorglycerinsäure selbst ein Faktor dieser Säurebildung sein. Alle diese Säuren sind in gebundenem Zustande auch im Blute enthalten und werden durch die Niere dem Blutstrome entzogen. Ganz dasselbe ist bei der Phosphorsäure der Fall, welche im Blutlauf in Form eines neutralen oder alkal. Salzes zirkuliert. Die Zers. dieser Phosphate findet indessen nicht in der Niere, sondern erst in der Harnblase statt, wo die Phosphate mit den oben genannten Säuren zusammentreffen und ihre Basen an diese nach dem Gesetze der Massenwirkung und chemischen Energie abgeben. In demselben Mafse, als die Phosphate an Basis verlieren, reichern sie sich an P_2O_5 an, wodurch aus drei- u. zweibasischen Salzen zwei- und einbasische Phosphate entstehen. In der gesunden Harnblase bleibt das Salzgemisch für einen Augenblick im Gleichgewicht. Alsdann tritt die Wirkung der Mikroorganismen in Kraft, welche sich in den Harnwegen beider Geschlechter, in den Nachtgeschirren und in der Luft vorfinden. Alle diese Mikroorganismen zers. den Harnstoff, die Spuren von Eiweifskörpern, Kreatin u. anderen

N-haltigen Verbb. in $(NH_4)_2CO_3$, wodurch der Harn allmählich alkal. wird und die Phosphate in neutrale und dreibasische Verbb. umgewandelt werden. Die Phosphorsäure verteilt sich nun auf l. Verbb. mit K, Na und NH_4 einerseits und auf unl. Verbb. mit Ca und Mg andererseits. Der eben geschilderte natürliche normale Verlauf der Umwandlung der Phosphate vom Austritt des Harnes aus der Harnblase an, kann in Krankheitsfällen schon innerhalb der Harnblase eintreten. Aus diesen Gründen hält es Verfasser für gewagt, in Harnanalysen die Phosphorsäure auf einzelne Basen zu verteilen, und bestimmt daher nur die Gesamt-P_2O_5 und notiert die Acidität oder Alkalinität des Harnes im Augenblick der Sekretion oder später im Augenblick des Endes der Ausscheidung. (JPCh. [5.] **25**. 497—99. 15/5.) HEFELMANN.

L. Vaudin, *Veränderungen der Acidität der Milch.* Die mit Hilfe von Phenolphtaleïn festgestellte Acidität findet sich in der Milch aller Tiere, und sie ist für jede Gattung charakteristisch, ohne grofsen Schwankungen bei Verschiedenheit der Nahrung zu unterliegen. Die Milch der schnell wachsenden Tiere (Kuh, Ziege, Schaf) ist saurer als die der langsam wachsenden Tiere (Eselin, Stute) und als die Frauenmilch. Die Acidität der Milch führt der Vf. auf die sauren Eigenschaften der suspendierten Proteïnsubstanzen zurück; sie steht in innigem Zusammenhang mit dem Kalkphosphat der Milch. (BPar. [3.] **7**. u. **8**. 242—43. [6/4.*].) BODLÄNDER.

L. Vaudin, *Konstitution der Milch.* Das beste Hilfsmittel zur Unters. der Rk. der Milch findet Vf. im Phenolphtaleïn. Färbt man W. mit einer alkoh. Lsg. von Phenolphtaleïn und möglichst wenig Natron u. setzt dann 10—20 ccm frische Milch hinzu, so wird die Färbung augenblicklich zerstört durch Schaf-, Ziegen- u. Kuhmilch, etwas langsamer durch Frauen-, Stuten-, Schweine-, Esel- und Hundemilch. Die Milch der Wiederkäuer ist also gegen Phenolphtaleïn entschieden sauer. Bei den anderen Säugetieren ist die Rk. weniger hervortretend. Die saure Rk. schwankt bei den Wiederkäuern auch bei verschiedener Fütterung nur wenig. Auch bei verschiedenen Rassen ist die Acidität nur wenig schwankend. Die hauptsächlichsten Steigerungen erfährt die Acidität der Milch bei den Kühen beim Herannahen des Kalbens. (BPar. [3.] **7**. 283—91. 20/5.) SACHSSE.

Albert R. Leeds, *Die Proteïde der Kuhmilch.* Nach DUCLAUX (**84**. 317) ist in der Milch neben festem Caseïn, das beim Stehen derselben zu Boden sinkt, noch Caseïn in kolloidalem Zustande enthalten, das durch Filtrierpapier hindurchgeht, aber von einem Porzellanfilter zurückgehalten wird. Nach der Filtration durch Porzellan enthält die Fl. nach DUCLAUX kein Caseïn, giebt aber beim Erhitzen einen Nd. (Albumin), und nach Entfernung dieses Nd. durch Filtrieren fällt basisches Bleiacetat und MILLON's Reagens eine dritte Eiweifssubstanz, das Laktoproteïn von COMMAILLE und MILLON. Vf. hat diese Verss. unter Anwendung eines CHAMBERLAND-PASTEUR-Filters wiederholt und bestätigt gefunden, dafs alles Caseïn, aber auch der gröfste Teil des Laktoproteïns von dem Filter zurückgehalten wird. Beide Substanzen befinden sich in der Milch in kolloidalem Zustande. Nur das stärkeverflüssigende Ferment, die Galaktozymase (wohl die Casease von DUCLAUX), befindet sich in wahrer Lsg. und geht durch das Filter. Das Caseïn scheint in Verb. mit Alkali zu sein u. wahrscheinlich auch mit Kalk und Phosphorsäure. Aufser dem Ferment befinden sich noch in Lsg. Salz und gewisse l. Verbb. der Phosphorsäure. Bei der Sterilisierung der Milch wird das stärkeverflüssigende Ferment zerstört und koaguliert, auch ein Teil des Laktoproteïns wird koaguliert, das Caseïn wird durch Hitze nicht koaguliert, wird aber gegen Fermente (Lab, Pepsin u. Pankreatin) widerstandsfähiger, und die schwerere Verdaulichkeit der Proteïnstoffe macht auch die Fettkügelchen

schwerer verdaulich. Das Sterilisieren der Milch, wie es jetzt vorgenommen wird, hat daher seine Schattenseiten, und das jetzige Verf. muſs womöglich durch ein anderes ersetzt werden. (JAm. **13**. 72—92. Febr. 1891.) SACHSSE.

Eduard Pflüger, *Die Ernährung mit Kohlehydraten und Fleisch oder auch mit Kohlehydraten allein.* 27 Versuchsreihen über Fütterung mit Kohlehydraten und Fleisch oder auch mit Kohlehydraten allein, die 1873 von PETTENKOFER und VOIT veröffentlicht worden sind, haben einen maſsgebenden Einfluſs auf die Physiologie des Stoffwechsels ausgeübt. Wenn man, sagt Vf., ein neuestes Lehrbuch der Fütterungslehre in die Hand nimmt, liest man ganze Kapitel, in denen sich der Einfluſs jener Forscher, dadurch kundgiebt, daſs fast jeder Satz falsch ist. Es ist deshalb eine Notwendigkeit, diesem Einflusse ein Ende zu machen durch Nachweisung, warum die Lehren von PETTENKOFER und VOIT auf Irrtümern beruhen. Dieser Beweis kann nur geliefert werden durch eine Überarbeitung der von Zahlen starrenden Bilanzen. Weil vor dieser Arbeit bis jetzt alle zurückgewichen sind, konnten jene dunklen Unterss. ohne Widerspruch bleiben. Man folgerte daraus ihre Unangreifbarkeit, und so wuchs ihre Berühmtheit von Jahr zu Jahr.

Ehe Vf. die zahlenmäſsige Zergliederung jeder einzelnen Versuchsreihe vorführt, legt er in allgemeinen Zügen dar, welches die Gründe der von VOIT und PETTENKOFER begangenen Irrtümer sind. Das Ziel dieser Forscher war der Nachweis, daſs das bei der Mästung im Körper der Tiere neugebildete Fett nicht aus Kohlehydraten, sondern aus Eiweiſs hervorgehe. Es ist unzweifelhaft, daſs Ablagerung von Fett oder Eiweiſs, d. h. Mast, nur möglich ist, wenn mit dem täglichen Futter etwas mehr zugeführt wird, als zum Lebensunterhalt durchaus notwendig ist, denn nur Nahrungsüberschuſs kann gespart werden. Vf. zeigt, daſs weit über die Hälfte der 27 Versuchsreihen solche sind, bei denen trotz der beträchtlichen Menge der gefütterten Stärke ein Nahrungsüberschuſs nicht oder kaum vorhanden war. Nur in 8 Versuchsreihen wurde ein wirklicher, und zwar aus Kohlehydraten bestehender Überschuſs täglich dem Blute zugeführt. Die Folge war eine mehr oder weniger, aber öfter recht beträchtliche Fettmast. In der Mehrzahl dieser Verss. ist die Fettbildung so bedeutend, daſs sie aus dem Eiweiſse nicht mehr erklärt werden kann, und sogar VOIT dies zugeben muſs, obwohl er durch verschiedene Erklärungsversuche, die aber nach dem Vf. nicht zutreffend sind, dieses Zugeständnis abzuschwächen sucht. Bei richtiger Deutung folgt aus den Verss. von PETTENKOFER und VOIT, daſs ein durch Kohlehydrate bedingter Nahrungsüberschuſs entsprechende Fettmast auch beim Hunde zur Folge hat, und daſs diese aus Eiweiſs nicht abgeleitet werden kann. Wenn bei Fütterung mit Eiweiſs und Stärke eine Fettbildung festgestellt ist, so läſst sich im allgemeinen nicht angeben, ob sie auf Kosten von Eiweiſs oder Kohlehydrat stattgefunden hat, es sei denn, daſs der Kohlenstoff des neugebildeten Fettes entweder durch den gesamten Kohlenstoff des zersetzten Eiweiſses oder umgekehrt durch den gesamten Kohlenstoff des zersetzten Kohlehydrates nicht gedeckt wird. Man findet nun, daſs in den berühmten 27 Versuchsreihen von PETTENKOFER und VOIT das neugebildete Fett öfter durch den gesamten C des zers. Eiweiſses nicht gedeckt ist, wohl aber immer reichlichst durch den der gefütterten Kohlehydrate. PETTENKOFER und VOIT gingen bei der Rechnung von der Voraussetzung aus, daſs der im Körper zurückgehaltene Kohlenstoff aus dem zers. Eiweiſs abstamme, weil sie für die Entstehung des Fettes aus Eiweiſs die Beweise beigebracht zu haben glaubten und eine Erzeugung von Fett aus Kohlehydrat für unwahrscheinlich hielten. Nachdem aber Vf. gezeigt hat, daſs die von PETTENKOFER und VOIT gemachten Voraussetzungen thatsächlich falsch sind, und gerade das Gegenteil ihrer Lehrsätze sich als Wahrheit herausgestellt hat, kehrt er den Spieſs um und berechnet die 27 Versuchsreihen von seinem Standpunkt aus, der als bewiesen ansieht, daſs Fett aus Kohlehydraten ent-

steht, und daſs keine Spur von Kohlenstoff aus sich zers. Eiweiſs im Körper zurückbleibt. (PAr. **52**. 239—322. 13/5. Bonn. Physiol. Lab.) SACHSSE.

G. Hüfner, *Zur physikalischen Chemie der Schwimmblasengase.* Die Blase des Kilch, Coregonus acronius, welcher eine Tiefe von 60—80 m im Bodensee bewohnt, enthielt in 7 von 9 Fällen fast ausschlieſslich Stickstoff u. nur in zweien, 5, resp. 8% Sauerstoff. Auch der Barsch, ein Tiefseefisch des Bodensees, enthielt nur 14,6—16,5% Sauerstoff in seiner Blase, dagegen befanden sich in der Blase eines anderen Tiefseefisches, des Lota vulgaris, die unter gewöhnlichem Druck sehr prall gefüllt war, 64,8% Sauerstoff. Es war daher die ältere Angabe bestätigt, daſs der Sauerstoffgehalt der Schwimmblasenluft von Tiefseefischen oft auſserordentlich hoch ist. Verss., in denen Fische sich in einem Wasserbassin befanden, aus welchem durch eine Luftpumpe die Luft evakuiert wurde, ergaben, daſs dabei die Luft aus der Blase durch den Luftgang derselben entweicht. Wurde dann wieder Luft in das Gefäſs zugelassen, so sanken die Fische plötzlich zu Boden, erholten sich aber nach einiger Zeit u. erhoben sich bis zur Oberfläche. In der Blase der nach einigen Tagen getöteten Fische (Hecht) fand sich ein Sauerstoffgehalt von 37—50%, während die Schwimmblase des Hechtes unter normalen Bedingungen 0,3—24,4%, selten mehr als 19% Sauerstoff enthält. Nach der Entleerung der Blase hat sich also bei der Neufüllung der Sauerstoffgehalt beträchtlich vergröſsert. Durch einfache Diffusionsvorgänge läſst sich ein Übersteigen des Partialdruckes des Sauerstoffs in der Blase gegenüber dem in der Atmosphäre nicht erklären. Der Vf. nimmt an, daſs die Epithelzellen an der Innenseite der Schwimmblase die Funktion besitzen, selbstthätig die Sauerstoffmoleküle aus dem Blute auch gegen einen höheren Partialdruck in die Blase zu befördern. Die einfachen oder drüsenartig angeordneten Zellen stellen somit die einfachste Form der Drüsenwirkung überhaupt vor, indem sie nicht das Sekret erzeugen, sondern nur wie ein physikalischer Apparat, und zwar wie ein Pumpwerk weiter befördern. Daſs die neu gefüllte Blase der Hechte mehr Sauerstoff enthält als vorher, erklärt sich dadurch, daſs zur raschen Füllung der Blase, welche für den Hecht Lebensbedingung ist, die Gasquelle in Anspruch genommen wird, welche am schnellsten und reichsten Gas abzugeben im stande ist, nämlich das Sauerstoffhämoglobin des Blutes. Die Kilche, welche am Seeboden in dem sauerstoffarmen Schlamm leben, können sich nicht den Luxus gestatten, die Blase mit Sauerstoff zu füllen, den sie für ihre Atmung nötig haben; sie füllen sie mit Stickstoff, was zwar wegen des geringen Gehaltes desselben im Blute langsam vor sich geht, aber für die beständig am Boden bleibenden Tiere mit genügender Geschwindigkeit, während der Hecht auf seinen Raubzügen in die verschiedensten Niveaus gelangt u. schnell seine Blase mit Gas muſs füllen können. Der Luftgang der Blase derjenigen Fische, die einen solchen besitzen, dient nur als Sicherheitsventil zum Entleeren der Blase, nicht als Kanal zum Ansaugen von Gas. (DBR. 1892. 54—59. Tübingen. 29/4.) BODLÄNDER.

N. Zuntz, *Bemerkungen zu der Abhandlung von B. Werigo: „Die Wirkung des Sauerstoffs auf die Kohlensäureausscheidung in den Lungen* (vgl. **92**. I. 488). WERIGO hat bei seinen Versuchen beide Lungen ein und desselben Tieres gesondert atmen lassen, und zwar die eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff. Da die Diffusion in den H schneller geht, als in den O, so wird die Wasserstofflunge mehr CO_2 verlieren, als die Sauerstofflunge. Zur Diffusion kommt noch ein zweiter Vorgang, der dahin wirkt, den CO_2-Gehalt der Sauerstofflunge zu erhöhen, das ist das Nachströmen des O aus dem Gasometer, welches in dem Maſse erfolgt, wie der O aus den Lungen in das Blut übertritt. Dieser Strömung von O nach den Lungen hin, die natürlich die bereits in das zuleitende Röhrensystem hinein diffundierte CO_2 zum Teil wieder in die Lungen zurückschafft, entspricht kein ähnlicher Vorgang auf der Wasserstoffseite. Wenn der Zufluſs von O zur Lunge die CO_2 in dieselbe

zurückschafft und dadurch wesentlich zur Erhöhung der Tension dieses Gases beiträgt, dann muſs der Unterschied im CO_2-Gehalte beider Lungen um so gröſser werden, je lebhafter dieser Zufluſs ist, d. h. je mehr O das Tier in der Zeiteinheit konsumiert. Das ist nun, wie WERIGO ausdrücklich betont, in der That der Fall. Die erheblichen Schwankungen der CO_2-Differenz zwischen den beiden Lungen erklärt WERIGO durch die ungleiche Energie des O-Verbrauchs, freilich nicht aus den erörterten mechanischen Gründen, sondern weil WERIGO meint, daſs die chemische Einw. des O auf das Hämoglobin um so intensiver ausfallen müſste, je mehr O aufgenommen wird. Schlieſslich macht Vf. (ZUNTZ) noch einige Andeutungen, wie man die Tragweite der dargelegten Einwände ohne wesentliche Änderung der Versuchsanordnung WERIGO's leicht prüfen könne. (PAr. **52**. 191—93. 10/5. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule.) SACHSSE.

B. Werigo, *Antwort auf die Bemerkungen von Zuntz.* Vf. giebt zu, daſs alle Vorgänge, wie sie ZUNTZ schildert, stattfinden müssen, aber er glaubt, daſs die erwähnten Vorgänge der Diffusion nur einen Beweis a fortiori für die Richtigkeit seiner Schlüsse abgeben müssen. Es scheint nämlich, daſs die Unterschiede der in den beiden Lungen stattfindenden Diffusion nur in dem Sinne wirken, daſs sie den CO_2-Gehalt der aus der Sauerstofflunge herausgesaugten Gase nicht vergröſsern, wie ZUNTZ meint, sondern im Gegenteil vermindern. Vf. erläutert diesen Gedankengang näher, worauf wir hier verweisen müssen. (PAr. **52**. 194—97. 10/5. Petersburg.) SACHSSE.

N. Zuntz, *Zusatz zu den Bemerkungen über die Wirkung des Sauerstoffs auf die Kohlensäureausscheidung in den Lungen.* Vf. hat sich durch die Antwort von WERIGO nicht von der Unrichtigkeit seiner Einwände überzeugen lassen. Er bemerkt aber ausdrücklich zum Schlusse, daſs er durch seine Einwände keineswegs die Existenz einer Einw. des O-Gehaltes des Blutes auf die CO_2-Tension widerlegt zu haben glaubt, dagegen nach wie vor der Meinung ist, daſs die Verss. WERIGO's zwar fördernd für die Methode, und darum in hohem Maſse dankenswert sind, daſs aber erst weitere experimentelle Arbeiten, die den von ihm begründeten Einwendungen Rechnung tragen, die endgültige Entscheidung herbeiführen können. (PAr. **52**. 198—200. 10/5. Berlin.) SACHSSE.

H. Buchner, *Physiologie des Blutserums und der Blutzellen.* Nach den Untersuchungen verschiedener Forscher wirkt das frisch gewonnene Blutserum tötend auf Bacillen und auf rote Blutkörperchen fremder Spezies. Diese Wirkung geht von gewissen Eiweiſskörpern des Serums aus und wird durch $^1/_2$-stündige Erwärmung auf 55° vernichtet. Nach Ansicht des Vf. sind es die nämlichen Stoffe im Serum, die einerseits auf lebende Bakterien, andererseits auf Blutkörperchen schädigend einwirken. Die Versuche wurden hauptsächlich mit Hunde- und Kaninchenserum und mit Kaninchen- und Meerschweinchenblutzellen angestellt. Zunächst zeigte sich, daſs die Wirkung des Serums auf die Blutzellen bei Aufbewahrung auſserhalb des Körpers auch im Eisschranke von Tag zu Tag schwächer wird. Diese Abschwächung der Wirkung von steril aufbewahrtem Serum gilt in gleichem Maſse für die keimtötende Aktion. Temperaturerhöhung zerstört fast genau bei gleichem Grade die globulicide wie die keimtötende Wirkung. Der niedrigste Temperaturgrad, der Hundeserum für Bakterien und Kaninchenzellen unwirksam macht, ist 6—7-stündige Erwärmung auf 45°. Die Labilität der wirksamen Stoffe des Serums ist demnach eine hochgradige, sie übertrifft diejenige der Enzyme und nähert sich am meisten derjenigen des tierischen lebenden Protoplasmas. Das Licht schädigt ebenfalls beide Wirkungen in parallelgehender Weise, direktes Sonnenlicht wirkt wesentlich intensiver als diffuses Licht. Bei O-Abschluſs ist die Wirkung des Lichtes wesentlich geringer, seine Wirkung beruht also auf Anregung von Oxydationsvorgängen. Bei der Wirkung des

Serums auf rote Blutzellen handelt es sich, wie bei den Bakterien, um Tötung, nicht um völlige Zerstörung, der Blutfarbstoff tritt in Lsg., das Stroma bleibt zurück. Die Wirkung von Hundeblutserum erstreckt sich nicht bloſs auf die Erythrocyten der verschiedenen Säuger, sondern auch auf die Leukocyten.

Alle diese Wirkungen sind spezifischer Art. Jede Serumart wirkt nur auf bestimmte Bakterienarten und nur auf die Zellen bestimmter Tierspezies. Trotzdem läſst sich im allgemeinen der Charakter einer gegen fremdartige (parasitäre) Zellen wirkenden Schutzvorrichtung nicht verkennen, weshalb die vom Vf. vorgeschlagene Bezeichnung *Alexine* (-Schutzstoffe) für die bei der Keimtötung beteiligten Stoffe gerechtfertigt ist. Die Alexine der einen Spezies wirken zerstörend auf diejenigen der anderen. Ein Gemisch von Hunde- und Kaninchenserum verliert schon nach mehrstündigem Kontakt wesentlich an keimtötender Wirkung gegenüber den ungemischten Kontrollproben. Noch schlagender läſst sich das Gleiche darthun für die globulicide Wirkung.

Bei seinen mit ORTHENBERGER ausgeführten Untersuchungen (**90**. I. 690. 916) zeigte Vf., daſs ein gegen W. dialysiertes Serum seine Wirksamkeit verlor, während bei Dialyse gegen physiologische NaCl-Lsg. dieselbe erhalten blieb. Hieraus wurde geschlossen, daſs den Mineralsalzen eine wichtige Funktion bei der keimtötenden Wirkung des Serums zukommen müsse. Die Fortsetzung dieser Versuche nach vereinfachter Methode hat diese Beobachtungen bestätigt. Die wirksamen Stoffe im Blutserum gehören in die Kategorie der Eiweiſskörper. Trennt man durch Dialyse oder durch Wasserverdünnung die lockere Bindung, in der die Salze den Eiweiſsteilchen anhaften, so wird dadurch die eigentümliche Funktion der Eiweiſsteilchen unmöglich gemacht. Durch Zusatz der fehlenden Kochsalzmenge von 0,7% zum wasserverdünnten Serum kann man aber die Funktion in ihrem vollen Umfange wieder herstellen. Dies spricht dafür, daſs die wirksamen Eiweiſsteilchen als solche durch den Verlust der Salze in ihrem inneren Bau nicht zerstört werden, da sonst eine Wiederherstellung der Funktion kaum denkbar wäre. Das Serum kann, ohne an keimtötender Wirkung einzubüſsen, anstatt mit physiologischer NaCl-Lsg. ebenso gut mit einer 0,7%igen Lsg. von KCl oder LiCl oder von verschiedenen anderen Salzen der fixen Alkalien verd. werden. Andere indifferente Neutralsalze, z. B. Magnesiumsulfat, können dagegen bei gleicher Konzentration das NaCl nicht ersetzen. Die Ammonsalze steigern sogar im Verhältnis zum Kochsalz die Wirkung des Serums.

Die konservierende Wirkung der physiologischen NaCl-Lsg. für die Blutkörperchen kann nicht bloſs auf ihrer osmotischen Wirkung beruhen, da sonst auch andere, osmotisch wirkende, indifferente Körper, z. B. Harnstoff, Glycerin in ähnlich geringer Konzentration konservierend wirken müſsten, was nicht der Fall ist. Die spezifische Funktion des NaCl für Blutkörperchen kann bei der Konzentration von 0,7% vollständig ersetzt werden durch folgende Körper: KCl, K_2SO_4, KNO_3, K_2CO_3, LiCl, NaBr, NaF, Na_2SO_4, $NaNO_3$, $NaHCO_3$. Die Ammoniaksalze sind bei gleicher Konzentration nicht im stande, die Blutkörperchen zu konservieren. Die meisten derselben wirken aber nicht an sich schädigend, sondern es bedarf nur einer etwas höheren Konzentration (bei Ammonsulfat 3%), um die Konservierung zu erreichen. Ähnlich verhält sich Magnesiumsulfat, von dem eine 2%ige Konzentration mindestens erforderlich ist, um frische Kaninchenblutzellen zu konservieren. Hieraus scheint hervorzugehen, daſs die Salze der fixen und eigentlichen Alkalien eine spezifische Bedeutung für das Leben der roten Blutzellen besitzen. (CPh. **6**. 97—101. 21/5. München.) SACHSSE.

Gumlich, *Ausscheidung des Stickstoffs im Harn.* Auf Veranlassung KOSSEL's hat Vf. die Phosphorwolframsäure auf ihre Brauchbarkeit als quantitatives Trennungsmittel der N-haltigen Substanzen des Harns geprüft. In einer 1—3%igen Harnstoff-

lösung entstand durch diese Säure kein Nd. Wurde zu einer bestimmten Menge einer derartigen Harnstofflösung, deren N-Gehalt bekannt war, eine bestimmte Menge einer Lsg. von N-haltigen, durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen des normalen Harns hinzugesetzt und das Gemisch durch die Säure gefällt, so fand sich in dem Filtrate aller Harnstoff wieder vor. Wurde endlich dem Gemisch noch Chlorammonium zugesetzt, so enthielt das Filtrat auch nur die dem berechneten Harnstoff entsprechende N-Menge und kein Ammoniak. Die auszufällenden Fll. dürfen kein Pepton oder ähnliche mit Phosphorwolframsäure einen voluminösen Nd. bildenden Stoffe enthalten, und die fällbaren Substanzen und Harnstoff dürfen nicht in zu reichlicher Menge vorhanden sein (passende Verdünnung des Harns). Bei der Harnanalyse wurden auf diese Weise Harnstoff und sonstige durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Substanzen von fällbaren wie Kreatinin, Harnsäure, Xanthin, Ammoniak etc. getrennt.

Vf. untersuchte nun an sich selbst den Einfluſs der Nahrung auf die Komponenten des Gesamtstickstoffs im Harne und fand folgendes: Die absolute Menge des N der Extraktivstoffe (d. h. die Differenz des durch Phosphorwolframsäure fällbaren N minus Ammoniakstickstoff) war im Mittel im geringsten bei gemischter Kost, nämlich 1,32 g pro die, bei animalischer Kost 1,89 g, bei vegetabilischer 1,5 g. Setzt man den Gesamtstickstoff =100, so enthielt der Harn an durch Phosphorwolframsäure nicht fällbarem N im Mittel bei gemischter Kost 85,6%, bei Fleischkost 87,1%, bei vegetabilischer 80%. Der Prozentgehalt im N der Extraktivstoffe, der bei gemischter Kost 9,5 betrug, nahm ab bei Fleischkost (8,1%) und bei vegetabilischer Nahrung bis auf 16,6% zu. Beim Übergang von der Fleischkost zur Pflanzenkost fand zunächst an den ersten drei Tagen noch eine vermehrte NH_3-Ausscheidung statt, so daſs für dieselbe die gröſsten relativen Zahlenwerte, im Mittel 7,4 Ammoniakstickstoff erreicht wurden, während sich dieselbe bei gemischter und bei Fleischkost auf 4,9%, bei länger dauernder vegetabilischer Ernährungsweise auf 3,8% im Mittel belief.

Hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der Ausscheidungen zeigten sich folgende Erscheinungen. Das Maximum der Extraktivstoffe trat mit groſser Regelmäſsigkeit einen Tag später auf, als die Maxima des Gesamtstickstoffs, des Ammoniaks u. des durch Phosphorwolframsäure fällbaren N. An Tagen mit gröſserer und schnell erfolgender Körpergewichtsabnahme ergeben sich absolut und relativ die gröſsten Werte für den N der Extraktivstoffe.

Fieberkranke, die sehr geringe oder gar keine Nahrung zu sich nahmen u. schnell erheblich an Körpergewicht verloren, schieden besonders reichlich Extraktivstoffe aus. Andere Fiebernde, die genügende Nahrung zu sich nahmen, und deren Allgemeinzustand nicht so schwer litt, zeigten in dieser Beziehung zumeist keine Abweichungen vom normalen Verhalten. Vermehrung der Extraktivstoffe war ferner häufig auch ohne Fieber bei solchen Zuständen vorhanden, wo Inanition mit stärkeren Muskelanstrengungen sich vereinigte. Vermutlich ist die vermehrte Ausscheidung von Extraktivstoffen vorwiegend durch vermehrten Zerfall des Körpereiweiſses bedingt. Aurch fand sich andererseits, daſs ein Diabetiker, der täglich eine groſse Quantität Fleisch verzehrte u. im Durchschnitt 35 g N im Harne entleerte, an N der Extraktivstoffe im Mittel nur 1,5 g aufwies. Hinsichtlich des Ammoniaks war oft eine beträchtliche Vermehrung beim Fieber, bei schweren Stauungszuständen, beim Diabetes mellitus und bei einigen Fällen von akuter und chronischer Nierenerkrankung vorhanden. Bei Urämie zeigt der Harn vor dem Anfalle einen höheren Gehalt an Ammoniakstickstoff als Extraktivstickstoff, und dieses Verhalten kehrte sich nach dem Anfalle um. (DBR. 1892. 164—66. [18/3*.].) SACHSSE.

A. Jaquet, *Die organischen Oxydationen in den Geweben.* Viele organische Substanzen werden durch den Sauerstoff des Blutes bei Körpertemperatur leicht und

vollständig oxydiert, während der atmosphärische O unter ähnlichen Bedingungen keine Wirkung hat. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs ein l. Ferment die Ursache der Oxydationen im Tierkörper sei. (Cr. de la Soc. de Biolog. [9.] **4**. 65; NRd. **7**. 281. 28/5.) SACHSSE.

Wilhelm Heerlein, *Das Caffeïn und das Kaffeedestillat in ihrer Beziehung zum Stoffwechsel.* Vfs. Verss. beziehen sich auf die Frage, ob der Sauerstoffverbrauch von Tieren unter dem Einflusse von Caffeïn wächst oder fällt. Die benutzten Tiere waren starke Kaninchen, die Sauerstoffmessungen erfolgten in einem modfizierten REGNAULT-REISET'schen Apparate. Bei allen Verss. gelangte Vf. zu dem Resultate, dafs eine geringe Caffeïneinnahme, die noch keine Spur von Krämpfen erzeugt, eine Steigerung des O-Verbrauchs gegenüber den normalen Verhältnissen bedingt. Der Kaffee ist, soweit sein Alkaloid, das Caffeïn, in Betracht kommt, weder ein Nahrungs- noch ein Sparmittel, sondern regt vielmehr zum Stoffwechsel an und beschleunigt denselben. Die Wirkung des Caffeïns tritt fast sofort nach der Einspritzung ein, hat jedoch keine längere Andauer und verschwindet schon nach 2—3 Stunden. Um auch die Einw. einiger anderer Bestandteile des Kaffees auf die O-Aufnahme zu prüfen, stellte Vf. noch einige Verss. mit einem Kaffeedestillate an. Dasselbe wurde folgendermafsen gewonnen: 30 g fein gemahlener, gerösteter Kaffee wurden mit ungefähr 1 l W. überschichtet und mit überhitztem Wasserdampfe 300 ccm überdestilliert, das Destillat war farblos und in der Hitze klar, es schied beim Erkalten geringe Mengen einer feinflockigen Substanz aus und hatte einen aromatischen, starken, kaffeeähnlichen Geruch und Geschmack. Von diesen 300 ccm wurden wieder 30 ccm abdestilliert. Das Destillat glich dem vorigen. Der Hauptbestandteil des Destillats war wohl das Caffeol, nach O. BERNHEIMER ein aromatisches Öl von der Zus. $C_8H_{10}O_2$, wahrscheinlich ein Abkömmling des Saligenins, und zwar Methylsaligenin. Aus den Verss. des Vf. ist zu schliefsen, dafs die mit überhitzten Wasserdämpfen flüchtigen Bestandteile des gerösteten Kaffees auf die O-Aufnahme und wahrscheinlich zugleich auf den gesamten Stoffwechsel ohne ersichtlichen Einfluſs sind, in jedem Falle aber ist eine Verminderung des Stoffwechsels durch dieselben auszuschliefsen. Der Kaffee ist aus der Reihe der direkten wie der indirekten Nahrungsmittel zu streichen und seine Wirkung einzig und allein auf die Erregung des Nervensystems zu beschränken. (PAr. **52**. 165—85. 10/5. Bonn. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

J. Sydney Edkins, *Veränderung des Caseïns durch Pankreas- und Labextrakt.* Nach verschiedenen Beobachtern kann unter günstigen Umständen das Pankreasextrakt die Milch zum Gerinnen bringen. Ferner hat ROBERTS gefunden, dafs das Caseïn der Milch durch das Pankreasextrakt so umgewandelt werden kann, dafs es bei hoher Temperatur gerinnt; er hat diese Eigenschaft des Extrakts sogar als Mafsstab für dessen Leistungsfähigkeit benutzt. Diese Fähigkeit des Pankreasextraktes ist von ihm als Metacaseïnreaktion bezeichnet worden. Vf. hat sich nun die Unters. dieser Verhältnisse zur Aufgabe gestellt. Da man den Eintritt der Metacaseïnreaktion den durch Einw. des Fettfermentes des Pankreasextraktes auf die Milch freiwerdenden Fettsäuren zuschreiben könnte, so hat Vf. diese Auffassung durch besondere Verss. geprüft. Als Resultat derselben ergab sich, dafs die Metacaseïnreaktion nicht durch freiwerdende organische Säuren, sondern nur durch ein Ferment veranlafst wird. In besonderen Verss. wurde weiter der zerstörende Einfluſs der Salzsäure einerseits u. des Natronhydrats andererseits auf das proteolytische und caseïnändernde Ferment untersucht. Es zeigte sich, dafs weder das proteolytische noch das caseïnändernde Ferment durch die Säure vollkommen zerstört wird, dafs aber bei 38° in 2 Stunden das caseïnändernde Ferment von Natronhydrat zerstört wird, wenn der Gehalt an Natronhydrat über 0,5% steigt. Trotz der Zerstörung dieses Fermentes war noch eine schwache proteolytische Wirkung in derselben Probe nachzuweisen. Nicht alle

Pankreasextrakte rufen die Metacaseïnreaktion hervor. Gerade frische und kräftige Extrakte sind unwirksam, da offenbar der proteolytische Vorgang mit dem caseïnändernden Schritt hält und daher das veränderte Caseïn nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Die zweite Art der Einw. des Pankreasextraktes auf die Milch besteht darin, daſs dasselbe unter günstigen Umständen, ungefähr bei Körpertemperatur, eine der Labgerinnung ähnliche Gerinnung der Milch hervorruft. Zwischen Extrakt- und Milchmenge muſs dabei ein bestimmtes Verhältnis bestehen. Ist die Extraktmenge zu klein, so wird die Milchgerinnung unbestimmbar weit hinausgeschoben, ist die Extraktmenge zu groſs, so ist die Gerinnung zu schwach, oder sie tritt gar nicht ein. Zwei Ursachen können hierbei mitwirken. Die groſse Menge von proteolytischem Fermente kann die Wirkung des caseïnändernden Fermentes, das Caseïn in unl. Form abzuscheiden, neutralisieren, ferner kann die Verdünnung das proteolytische Ferment begünstigen und als Hindernis für das Auftreten einer unl. Form wirken.

Wenn Pankreasextrakte keine Milchgerinnung hervorrufen, so kann nach Zugabe gewisser Substanzen die Gerinnung durch diese Extrakte herbeigeführt werden. Besonders wirksam sind die Neutralsalze, z. B. Kochsalz und Magnesiumsulfat. Die Gegenwart von Neutralsalzen befördert somit die durch Pankreasextrakt hervorgerufene Milchgerinnung. Der fördernde Einfluſs des Kochsalzes bei der Milchgerinnung ist nicht auf eine Hemmung der Thätigkeit des proteolytischen Fermentes, sondern auf ein die Leistung des caseïnumwandelnden Fermentes begünstigende Wirkung zurückzuführen.

Wird reines, nach der Vorschrift von HAMMARSTEN dargestelltes Caseïn entweder in einer reinen NaCl-Lsg. oder Dinatriumphosphatlsg. oder in Kalkwasser gelöst, so erzeugt das Pankreasextrakt bei 40° nie ein Gerinnsel, die Fll. werden nur trüber. Wird jedoch die Kalkwasserlsg. des Caseïns mit Phosphorsäure sehr genau neutralisiert, so erzeugt das Pankreasextrakt eine Gerinnung. Auch durch geringe Mengen von Labferment kann bei der Milch die Metacaseïnreaktion hervorgerufen werden. Wenn z. B. ein Tropfen eines kräftigen Labextraktes zu 100 ccm verd. Milch gegeben wird, so wird die Milch früher sauer, bevor eine Gerinnung durch das Labferment hervorgerufen wird. Nach einer gewissen Zeit tritt, wenn wenige ccm der Milch gekocht werden, die Metacaseïnreaktion ein. Wird Milch, die diese Rk. giebt, mit dem gleichen Volum gesättigter NaCl-Lsg. oder Magnesiasulfatlsg. vermischt, so scheidet sich ein Nd. aus, in frischer Milch wird hierdurch kein Nd. hervorgerufen, endlich wird in einer solchen Milch durch weniger Säure als in der frischen Milch ein deutlicher Nd. hervorgerufen. Erwärmt man Milch, die die Metacaseïnreaktion giebt, allmählich, so erhält man keine Gerinnung, steigert man aber die Temperatur, so tritt zwischen 75—80° die Gerinnung ein.

Vf. sucht ferner zu entscheiden, ob das Metacaseïn ein Zwischenprod. bei der Tyreïnbildung ist (unter Tyreïn versteht Vf. mit FOSTER den durch Einw. des Labfermentes auf das Caseïn der Milch erzeugten Albuminstoff) oder ein Endprod. der Thätigkeit der Fermente. Zunächst wurde untersucht, ob das Molkeneiweifs gleichzeitig mit dem Metacaseïn gebildet wird. Wie die Beobachtung zeigte, erscheint das Molkeneiweifs gleichzeitig mit dem Metacaseïn, das dem Tyreïn näher als dem Caseïn steht. Das Metacaseïn wird aber nicht weiter in Tyreïn umgewandelt, es ist kein Zwischen-, sondern ein Endprod., das dem Tyreïn nahe steht. (CPh. **6**. 102—7. 21/5.) SACHSSE.

A. Jaquet, *Über die Bedingungen der Oxydationsvorgänge in den Geweben.* Die Unterss. schlieſsen sich den von SCHMIEDEBERG (APth. **14**. 288. 379) veröffentlichten an. Am besten erfüllen nach demselben die für solche Unterss. aufzustellenden Forderungen der Benzylalkohol, Salicylaldehyd, u. im Gesamtorganismus des Tieres das Bzl. u. Toluol. Der Benzylalkohol wird im frischen u. faulen Blute, sowie in

einer Na_2CO_3-Lsg. bei Berührung mit dem Blutsauerstoff in kleinen Mengen oxydiert, wobei innerhalb 17—18 Stdn. bei 10—35° C. 2—7 mg Benzoësäure (aus 1,5—0,2 g des A.) gebildet werden. Für Zeiträume von einigen Stunden kann diese Menge unbedenklich = 0 gesetzt werden. Der Salicylaldehyd wird vom Blute innerhalb der hier in Betracht kommenden Zeiträume überhaupt nicht oxydiert. In Organen (Lunge) wurden 15—185 mg Benzoësäure oder Salicylsäure gebildet unter Bedingungen u. innerhalb Zeiträumen, in denen das Blut allein keine Oxydation der Muttersubstanzen zu Wege bringt. Der Luftsauerstoff vermag in den Geweben mit derselben Intensität, wie der Blutsauerstoff, (ohne die Ggw. von Blut) Benzylalkohol zu oxydieren. Da diese Fähigkeit bei vergifteten, gefrorenen, mit A. gehärteten Geweben und selbst bei Auszügen derselben noch erhalten ist, jedoch bei Siedetemperatur verloren geht, so schliefst Vf. daraus, dafs die Oxydation in diesem Falle unter dem Einflusse eines Enzyms zu stande kommt. (APth. **29**. 386—96. 12/4. Pharmakol. Inst. Strafsburg.)
PROSKAUER.

Cathelineau, *Toxikologische und physiologische Experimentaluntersuchungen über Quecksilberchlorid.* A. *Toxikologie.* 1. Bei intravenöser Injektion wirkt $HgCl_2$ sofort tödlich bei einer Dosis von 0,01 g auf 1 kg Tiergewicht, nach 24 Stdn. tödlich bei 0,005 g, nach 4 Tagen bei 0,0025 g. — 2. In den Magen eingeführt, tritt der Tod nach 12 Stdn. bei 0,06 g pro kg, nach 48 Stdn. bei 0,05 g, nach 3—4 Tagen bei 0,04 g ein. — 3. Bei subkutaner Injektion töten 0,01 g pro kg nach 24 Stdn., 0,001 g werden nur unter grofsen Störungen vertragen, 0,0005 g dagegen ohne nachweisliche Schädigung. — B. *Physiologie.* In schädlicher Dosis bewirkt $HgCl_2$ Herabsetzung der Herzfrequenz, aber erst nach sehr langer Zeit, ferner Pulsschwäche, Abschwächung der Herzkontraktion, Aufhören der Herzthätigkeit. — C. *Einw. des $HgCl_2$ auf das Blut.* In kleinen Dosen ist $HgCl_2$ kaum schädlich, in toxischer Dosis vermindert es den Hämoglobin- und Trockensubstanzgehalt, während es den Harnstoff- u. Zuckergehalt vermehrt. — D. *Einwirkung des $HgCl_2$ auf Verdauungsfermente.* Amylase und Pepsin werden in ihrer Wirkung selbst bei hohen Dosen (0,05 g) fast nicht gestört. — E. *Einwirkung auf die Ernährung.* In erheblicheren Dosen vermehrt $HgCl_2$ die Ausscheidung aller Harnbestandteile, da es die Oxydation der Nährstoffe beschleunigt; in toxischen Dosen verabreicht, folgt auf die Vermehrung aller Harnbestandteile Oligurie und Anurie. Albuminausscheidung tritt sogleich, Zuckerausscheidung erst später auf. (JPCh. [5.] **25**. 504—6. 15/5.) HEFELMANN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. v. Esmarch, *Über Wasserfiltration durch Steinfilter.* Vf. hat mehrere aus Sandstein gefertigte Wasserfilter, wie solche viel auf Hamburger Schiffen mitgeführt wurden, unters. Die Leistung der Steinfilter ist vom hygien. Standpunkte aus eine ungenügende; sie werden in dieser Beziehung mit den Kohlefiltern in eine Reihe gesetzt werden können. Vf. arbeitete mit farbstoffbildenden Bakterien; diese wurden im Filtrate schon im Beginn der Filtration, spätestens aber bis zum 3. Tage in reicher Menge vorgefunden. Handelt es sich darum, gröbere Trübungen oder solche, die durch totes Material in dem W. hervorgebracht werden, durch Filtration zu entfernen, so erfüllen die Steinfilter ihren Zweck. Hat man es aber mit infektionsverdächtigem W. zu thun, so werden uns diese, sowie die Kohlefilter im Stiche lassen; ja unter Umständen wird sogar durch diese Filter sodann einer Vermehrung der infektiösen Keime u. somit einer Weiterverbreitung der betreffenden Krankheit Vorschub geleistet werden können. (CBk. **11**. 525—31. Königsberg.) PROSKAUER.

Ludwig Pfeiffer u. Ludwig Eisenlohr, *Zur Frage der Selbstreinigung der Flüsse.* Vff. betrachten das üppige Vorkommen von Beggiatoa als Index für einen hohen Gehalt des W. an org. Subst. u. haben infolge dessen nach dem Vorkommen der Alge in der Isar den Einfluſs, welchen die Münchener Abwässer auf die Zus. dieses Flusses ausübt, festgestellt. Sie glauben, auf diesem „biologischen Wege" den Beweis geliefert zu haben, daſs das Isarwasser von München an bis Freising (33 km unterh. München) eine derartige Veränderung, bestehend in der Abnahme seiner org. Substanzen, erleidet, daſs die Beggiatoa nicht mehr diejenige Menge derselben vorfindet, die es ihr ermöglicht, in gröſserer Ausdehnung rasenbildend zu wachsen. Diese Selbstreinigung des W. hat sich schon bei niedrigem Wasserstande der Isar nahe bei Ismaning (12,5 km unterh. München) vollzogen (LOEW **91.** II. 72). Dies sind nach den Vff. Thatsachen, die mit absoluter Bestimmtheit den Schluſs zulassen, daſs der Einfluſs der Kanalisation Münchens u. der Stadtbäche auf die Verunreinigung des Isarwassers ein sehr geringer ist und dies auch bleiben wird, selbst wenn einmal nicht mehr bloſs der gröſste Teil der Fäkalien, wie bisher, sondern ihre Gesamtmenge in diesen Fluſs gelangen werden.

Auch die chem. Analyse über die Zus. des Isarwassers ober- und unterhalb München lieſs keinen derartigen Einfluſs erkennen; wohl aber kamen Schwankungen in der Zus. des W. vor, die rein von meteorologischen Verhältnissen abhängen (AH. **14**. 190—201. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

Rudolf Emmerich, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Wandfeuchtigkeit.* Die Methoden von GLÄSGEN, sowie von LEHMANN und NUSSBAUM zur Bestimmung der Mauerfeuchtigkeit (**89**. II. 94. 336) leiden an dem Fehler, daſs zu wenig Mörtel verwendet wird. Vf. verfährt folgendermaſsen: Man trocknet 120—200 g des steinhaltigen Gesamtmörtels anstatt in einem CO_2- und H_2O-freien Luftstrome in einem Vakuumapparate bei 100°. Zur Entnahme der Mörtelprobe wird eine Stanze aus Stahl benutzt, auf deren massiver Grundplatte beliebig groſse cylinderförmige Formen aufgeschraubt werden können. Diese Stanze wird mit ihrer Schneide auf die Mauerfläche gesetzt und durch einige wuchtige Hammerschläge auf den Stiel der Stanze eine dem Querschnitte derselben entsprechende Mörtelscheibe in ihrer aufliegenden Dichte herausgehoben. Die gesamte Mörtelprobe wird in der Stanze selbst zerkleinert und dann gewogen. Man ermittelt so das Gewicht eines Stückes des Mörtelbewurfes und kann auf Grund der Ausmessung des Zimmers aus dem Resultate der Unters. den Feuchtigkeitsgehalt des ganzen inneren Mörtelbewurfes berechnen. Behufs Ausführung der Wasserbestimmung bringt man den Mörtel in flachen Nickelschalen in einen nach dem Prinzip des SOXHLET'schen Trockenkastens konstruierten Vakuumapparat, wo dieselben getrocknet werden; nach dem Erkalten im Exsikkator werden die Proben gewogen. Man kann den gesamten Inhalt der Stanze, d. h. das ganze, z. B. 10 qdm groſse Stück des inneren Mörtelbewurfes, für diese Bestimmung verwenden, indem man dasselbe in zwei Schalen verteilt. Jeder Fehler, welcher durch die ungleichmäſsige Verteilung von Feinmörtel und Steinen bedingt werden könnte, wird vermieden, und es ist, wie Verss. zeigten, ganz gleichgiltig, ob in die eine Schale relativ mehr Steine und weniger Feinmörtel gelangen, als in die andere, da das Mittel aus beiden Bestimmungen den wahren Wassergehalt des Mörtels ergiebt. Das Ende des Trocknens im Vakuumapparat ersieht man aus dem Verschwinden der Wasserkondensation einer an dem Apparate befindlichen Glasröhre. (MMW. **39**. 304 bis 309. München. Hyg.-Inst.) PROSKAUER.

G. Martin, *Anwesenheit des Typhusbacillus in den Trinkwässern der Stadt Bordeaux.* Bordeaux wurde gegen Ende des Jahres 1887 und Anfang 1888 von einer 3 Monate andauernden Typhusepidemie mit 154 Todesfällen und im September 1890 neuerdings von einer 4 Monate andauernden Epidemie mit 71 Todesfällen heimge-

sucht. In zwei Wasserproben unter 21 konnte Vf. Typhusbacillen nachweisen. (Rev. Sanit. de la Prov. 1891. 93; CBk. **11**. 413.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Experimentelle Studien über den Einfluſs technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus.* (Teilweise unter Mitwirkung von NAKAHAMA, KWILECKI und GREULICH.) Die alte Theorie, wonach die H_2S-Vergiftung eine Erstickung sein sollte, verursacht durch die Reduktion des O-Hämoglobins, ist jetzt für die Erklärung akuter H_2S-Vergiftung verlassen, und wird in diesen Fällen für den Warmblütern eine spezifische Einw. des im Blute in Schwefelalkali verwandelten H_2S auf die nervösen Zentralorgane als Todesursache angenommen. Die Versuchsanordnung war die vom Vf. bei seinen früheren Unterss. (**86**. 735; **88**. 110. 258) befolgte. Zur H_2S-Bestimmung diente bei den Tierverss. das Verf. von DE HAEN (Jodürmethode): Absorption des H_2S in $CuSO_4$-Lsg., Umwandlung des gebildeten CuS in $CuSO_4$ und Titrieren des durch das $CuSO_4$ aus Jodkalium freigemachten Jods. Bei den Verss. an Menschen wurde der H_2S in $^1/_{10}$-Normal-Jodjodkalilsg. aufgefangen und das überschüssige Jod zurückbestimmt. Es besteht eine sehr groſse Übereinstimmung in der Empfindlichkeit von Katze und Hund gegen H_2S in Dosen, die noch am Menschen versucht werden durften, d. h. bis 0,5‰. Diese Dosis bringt schon in einigen Stunden beim Menschen ernsthafte Störungen, sehr deutliche zerebrale Wirkungen, hervor. Für den Menschen (etwa wie für die Katze) stellt 0,7—0,8‰ die Grenze dar, bei der schon ein Aufenthalt von wenigen Stunden lebensgefährlich wird; 1—1,5% werden rasch tödlich. Es ist unzweifelhaft, daſs der H_2S-Geruch in den stärkeren Konzentrationen (etwa von 0,2—0,3‰ an) lange nicht mehr so stark und unangenehm als bei ganz schwachem Gehalt wahrgenommen wird; es wird also gerade bei Gasgemischen, die eine tödliche Vergiftung herbeizuführen geeignet sind, der Geruchsinn gar nicht besonders affiziert, der Verdacht also unter Umständen gar nicht besonders auf den H_2S hingeleitet werden. Dosen unter 0,15‰ scheinen selbst bei mehrstündiger Einw. unschädlich, von 0,2‰ ab genügen aber schon einige Stunden, um Schädigungen hervorzubringen. Eine Gewöhnung an H_2S findet nicht statt, im Gegenteil es nimmt die Empfindlichkeit gegen H_2S zu. Deshalb ist 0,1‰ als höchster Wert bei längerem Aufenthalt, 0,2 bis 0,3‰ als höchste Grenze für kürzeren Aufenthalt bis zu 1—2 Stunden für die Fabrikpraxis zu bezeichnen. Vielleicht sind diese Werte noch niedriger bei tagelangem Aufenthalt zu setzen.

Es ergaben sich ferner nicht unbedeutende Verschiedenheiten bei Einw. des H_2S auf verschiedene Personen. Bei allen Versuchspersonen waren aber intensive Reizsymptome der Augen, der Nase u. der Trachealschleimhaut ausgebildet, von denen bei den Vergiftungsbeschreibungen in der Litteratur nur sehr wenig erwähnt ist; jedoch läſst sich aus letzterer der Nachweis führen, daſs auch bei Kloakengasvergiftungen Reizsymptome der Schleimhäute vielfach beobachtet sind. Wichtig ist die Beobachtung des Auftretens schwerer Störungen erst einige Zeit nach dem Verlassen des Versuchsraumes. Die BARKER'schen Angaben (AHy. **10**. 1850), wonach der Hund widerstandsfähiger gegen gröfsere Dosen von H_2S als die Katze sein soll, kann Vf. nicht bestätigen. (AH. **14**. 135—89. Würzburg. Hyg.-Inst.) PROSKAUER.

Eugen Dörnberger, *Beschaffenheit und Wechsel der Luft in den Krankenzimmern des Kaiser und Kaiserin Friedrichkrankenhauses in Berlin.* Die Verss. sollten Auskunft geben über die Reinheit der Luft in den Zimmern bei Belegung mit einer verschiedenen Anzahl von Kranken, unter verschiedenen Ventilationsverhältnissen und ferner darüber, ob die im Krankenhause eingerichtete Ventilation leistungsfähig sei. Zu diesem Berufe wurden CO_2-Bestimmungen u. anemometrische Messungen vorgenommen. (ZH. **12**. 205—26.) PROSKAUER.

M. Bömer, E. Haselhoff und **J. König**, *Die Schädlichkeit von Sodastaub und Ammoniakgas auf die Vegetation.* Bei der Darst. von calcinierter Soda, d. h. beim

Pulverisieren entwickelt sich eine grofse Menge Staub, die aus der Fabrik durch Lüftung entfernt werden mufs, auch bei der Gewinnung von Holzcellulose kann unter Umständen Sodaverstäubung eintreten. Bei Sodafabriken, die nach dem Ammoniakverfahren arbeiten, kann aufserdem ein Entweichen von Ammoniak stattfinden. Sowohl der Sodastaub als das Ammoniak wirken auf die umgebende Vegetation schädlich, und Vff. haben daher die Erscheinung einer näheren Unters. unterworfen. Was zunächst die durch Sodastaub an den Feldpflanzen und Bäumen bewirkten äufseren Erscheinungen anlangt, so haben die rostartigen Flecken und Ränder der Blätter der Getreidepflanzen, dis schwarzbraunen Flecken und Ränder der Blätter von Klee, Kartoffeln und Laubbäumen, sowie die gelbroten Spitzen der Tannennadeln die gröfste Ähnlichkeit mit den durch saure Rauchgase bewirkten Beschädigungen, nur bei der Gerste treten später weifse Ränder an Stelle der gelben auf. Die Halme (wie auch die Ähren) der Getreidearten nehmen unter dem Einflusse des Sodastaubes eine goldgelbe Färbung an, werden leicht brüchig und knicken bei einigermafsen heftiger Windbewegung leicht und mehr um als bei normal gewachsenen Pflanzen. Unter den Feldpflanzen leiden Kartoffeln und Klee durch Sodastaub am meisten, ferner Weizen, Hafer und Roggen mehr als Gerste. Unter den Bäumen sind die Obstbäume am empfindlichsten, und junge Blätter empfindlicher als ältere. Bei dem Nadelholz tritt äufserlich die schädigende Wirkung des Sodastaubes später hervor als bei den Laubblättern, indes sterben die Nadeln, nachdem sie einmal ergriffen sind, eher ab, als die stets sich erneuernden Blätter der Laubhölzer; unter letzteren war die Rofskastanie am widerstandsfähigsten.

Um den Einflufs des Sodastaubes näher festzustellen, haben Vff. die Pflanzen u. Pflanzenteile einerseits gewogen, andererseits die Asche derselben einer chemischen Unters. unterworfen. Hiernach leiden unter den Getreidearten Weizen und Hafer durch den Sodastaub am meisten, wenngleich äufserlich die krankhafte Erscheinung, das gelbe Aussehen des Strohes etc. bei Roggen und Gerste ebenso deutlich hervortritt. Bei Kartoffeln war der Ertrag an Knollen unter dem Einflusse des Sodastaubes fast auf Null heruntergegangen. Die Wirkung des Sodastaubes besteht zunächst in einer Störung der Blattthätigkeit, die zuletzt mit dem Absterben des Blattes endigt. Die Soda dringt dann durch die Blätter in die Pflanze ein, wandert durch den ganzen Organismus bis zur Wurzel und bewirkt eine Vermehrung des Natrongehaltes. Die eingedrungene Soda bleibt aber nicht als solche bestehen, sondern ruft anderweite Veränderungen in dem Verhältnis der Mineralstoffe zu einander hervor. Man findet nämlich, dafs mit dem Gehalte an Natron auch der Gehalt an Säuren zunimmt, indem die Menge der anderen Basen im allgemeinen die gleiche wie in nicht bestäubten Pflanzen geblieben ist. Vorwiegend sind es Kieselsäure und Schwefelsäure, die mit dem Natrongehalt steigen, vielfach nimmt auch Phosphorsäure und Chlor zu. Eine Ausnahme hiervon bilden nur die Ähren der Getreidepflanzen. Hier ist bei allen vier Sorten der SiO_2-Gehalt der bestäubten Ähren geringer als in den unbestäubten, dazu hat bei Roggen u. Weizen der Natrongehalt in den bestäubten Ähren nur unwesentlich zugenommen, und der Gesamtaschengehalt in denselben ist vermindert. Daraus ist zu schliefsen, dafs Mineralstoffe, besonders SiO_2 an Natron gebunden, während des Reifens aus den Ähren in die Halme und Stengel gewandert sind. Ganz dieselben Beziehungen zwischen dem Verhältnis von Basen zu Säuren konnten bei einer Sodastaubbeschädigung von Bäumen durch eine grofse Sodafabrik beobachtet werden.

Das *Ammoniakgas der Luft* wirkt auf die verschiedenen Pflanzen u. Bäume verschieden schädlich; während 243 mg NH_3 in 1 cbm Luft bei einstd. Einw. auf Eichenlaub nicht schaden, rufen 70—86 mg NH_3 in derselben Luftmenge und während derselben Zeit auf Blättern von Kirsch- und Pflaumenbäumen schon deutliche Krankheitserscheinungen hervor; auch zeigt sich wie bei Sodabestäubung die gröfsere Empfind-

lichkeit der Obstbäume gegenüber den Waldbäumen. Junge Blätter sind wieder empfindlicher als ältere. Bei einem Gehalte von 32—36 mg NH_3 pro 1 cbm Luft und bei einstündiger Einw. konnte aber auch bei Kirsch- und Pflaumenbäumen eine schädliche Wirkung nicht mehr beobachtet werden. Da Luft im normalen Zustande bis zu 0,056 mg NH_3 pro 1 cbm enthält, so mufs man schliefsen, dafs eine ammoniakalische Luft, deren Gehalt an NH_3 den der gewöhnlichen Luft um ca. das 1000 fache übersteigt, schädlich für Bäume u. Pflanzen wirkt. (LJa. **21**. 407—25. 1/6.)
SACHSSE.

Jürgens, *Zusammensetzung kondensierter Milch.* Die Analyse betrifft ein *Russisches Fabrikat*, das durch Eindampfen von Kuhmilch auf $^1/_4$—$^1/_3$ ihres Vol. hergestellt war. Es enthielt:

Trockenrückstand	33,25%	Albuminate	10,32%
Fett	10,01 „	Asche	1,79 „
Milchzucker	11,19 „		

Zucker oder Konservierungsmittel waren der Milch, welche sich steril erhalten hatte, nicht zugesetzt. (MolkZ. 1891. Nr. 45; VNa. **6**. 455.) PROSKAUER.

Mischungsverhältnisse *sterilisierter Milch.* Die nach Anordnung der Nürnberger Ärzte in den Handel kommende sterilisierte Milch ist nach folgenden Mischungsverhältnissen hergestellt. Für ein Kind im Alter von

Wochen		Milch	Gerstenschleim	Rohrzucker		Flasche Nr.
1—3	zu	200 g	600 g	und	25 g	I.
4—12	zu	300 g	700 g	und	25 g	II.
13—20	zu	600 g	600 g	und	25 g	III.
21—39	zu	700 g	350 g	und	25 g	IV.

Nr. I befindet sich in Flaschen von 100 g Inhalt zum Preise von 4 Pfg., II u. III 150 g Inhalt für 6 Pfg., IV 150 g für 7 Pfg., 250 g für 11 Pfg. Der Inhalt einer Flasche ist gerade für eine Mahlzeit berechnet. Die Mischung IV wird auch in 200 g Flaschen abgegeben, weil für manche Säuglinge eine Portion von 150 g nicht ausreichend ist. (MolkZ. 1891. Nr. 51; VNa. **6**. 449.) PROSKAUER.

Reiner Rieth, *Eiweifsmilch.* Vf. will durch sein Verfahren der „Herstellung stellung von Frauenmilch aus Tiermilch" ein allen Anforderungen entsprechendes Surrogat für Muttermilch schaffen. Die Schwierigkeit, die Kuhmilch der Zus. der Frauenmilch ähnlich zu machen, liegt in der Darst. der richtigen Verhältnisse zwischen Caseïn und Albumin. Vf. nimmt dem reinen Eiweifs seine Gerinnbarkeit durch Erhitzen desselben über 100° C. und setzt solches Eiweifs der Kuhmilch zu. Hierdurch wird ein der Albumose nahestehender Körper der Milch einverleibt; denn da neuere Unterss. dargethan haben, dafs bei der Verdauung die Umbildung der Eiweifsstoffe nicht bis zur Bildung von Peptonen vorschreitet, sondern bei den Albumosen stehen bleibt, so folgt daraus, dafs dieses nicht koagulierbare Eiweifs hinsichtlich der Verdaulichkeit zur Erhöhung des Albumingehaltes der Kuhmilch durchaus geeignet ist. Über die praktischen Erfolge dieser Erfindung liegen noch keine Erfahrungen vor. (DRP. 60 239; VNa. **6**. 447—48.) PROSKAUER.

P. Vieth, *Butteranalysen und Butteruntersuchungen.* Diese Mitteilungen schliefsen sich an die früheren des Vfs. an und behandeln die Unterss. von Anfang Juli 1890 bis Ende Februar 1892. Die Zus. der Handelsbutter ergab für den Fettgehalt 80—90%; unter 80% und über 90% Fett enthielt nur je eine Probe.

Englische Butter frisch und gesalzen enthielt nach allen Unterss.:

Fett	81,59—90,92%	Durchschnitt	86,86%
Wasser	7,26—15,79 „	Durchschnitt	11,12 „
Sonstige Bestandteile	0,22— 1,59 „	Durchschnitt	0,57 „
Kochsalz	0,21— 2,36 „	Durchschnitt	1,45 „
Verhältnis des W. (100) zu den sonstigen Bestandteilen	2—13 „	Durchschnitt	5 „

Französische Butter, frisch. Davon wurden insgesamt 93 Proben analysiert:

Fett	82,77—85,65%	Durchschnitt	84,57%
Wasser	13,05—15,98 „	Durchschnitt	13,93 „
Sonstige Bestandteile	0,93— 2,00 „	Durchschnitt	0,40 „
Kochsalz	0,02— 0,21 „	Durchschnitt	0,10 „
Wasser (100) zu sonstigen Bestandteilen	7—14 „	Durchschnitt	10 „

Gesalzene französische Butter in 11 Proben lieferte:

Fett	82,34—85,46%	Durchschnitt	83,70%
Wasser	11,13—13,52 „	Durchschnitt	12,50 „
Sonstige Bestandteile	1,65— 1,97 „	Durchschnitt	1,78 „
NaCl	1,62— 2,64 „	Durchschnitt	2,02 „
Wasser (100) zu sonstigen Bestandteilen	12—17 „	Durchschnitt	14 „

Die *Schleswig-Holsteinsche*, *Dänische und Finnische Butter* erscheinen nicht nur in gleicher Verpackung auf dem Londoner Markte, sondern können sich auch in ihren entsprechenden Qualitäten gegenseitig ersetzen. Die Grenzzahlen für *Schleswig-Holsteinsche Butter* (23 Proben) waren:

Fett	78,83 -87,78%	Durchschnitt	84,70%
Wasser	10,23—17,71 „	Durchschnitt	12,69 „
Sonstige Bestandteile	0,86— 1,46 „	Durchschnitt	1,13 „
NaCl	0,99— 2,23 „	Durchschnitt	1,48 „
Wasser (100) zu sonstigen Bestandteilen	7—11 „	Durchschnitt	9 „

Die 26 *Dänischen* Buttersorten enthielten:

Fett	80,66—87,51%	Durchschnitt	83,83%
Wasser	8,98—15,62 „	Durchschnitt	13,24 „
Sonstige Bestandteile	0,71— 1,28 „	Durchschnitt	1,03 „
NaCl	1,16— 2,80 „	Durchschnitt	1,90 „
Wasser (100) zu sonstigen Bestandteilen	5—10 „	Durchschnitt	8 „

Die 5 Proben *Australischer Butter* waren mit einem Borsäurepräparat versetzt; ihre Zus. war:

Fett	83,87—88,58%	Durchschnitt	86,00%
Wasser	9,23—13,66 „	Durchschnitt	11,55 „
Sonstige Bestandteile	0,85— 1,78 „	Durchschnitt	1,20 „
NaCl	0,08— 2,31 „	Durchschnitt	1,25 „
Wasser (100) zu sonstigen Stoffen	8—15 „	Durchschnitt	11 „

Am Schlusse seiner Arbeit stellt Vf. die Ergebnisse der einzelnen Analysen (209) in einer Tabelle zusammen.

Ein eignes Kapitel widmet Vf. der Menge der flüchtigen Fettsäuren der Butter, worüber auch die früheren Mitteilungen schon berichteten (**91**. II. 374. 596. **92**. I. 904). Es brauchte, nach REICHERT-WOLLNY bestimmt:

Rahm von Horsham	(6 Proben)	zur Sättigung	22,3—26,2	ccm
Englische Butter	(26 „)	zur „	24,0—29,3	„
Französische Butter	(88 „)	zur „	25,6—30,3	„
Schleswig-Holstein	(20 „)	zur „	21,1—28,7	„
Dänische Butter	(25 „)	zur „	23,5—30,0	„
Finnische Butter	(1 „)	zur „	28,1	„
Australische Butter	(5 „)	zur „	30,5—32,8	„.

(MZ. **21**. 330—32. 352—55. Mai. London.) PROSKAUER.

L. Adametz, *Über die Herstellung und Zusammensetzung des bosnischen Trappistenkäses.* Vf. beschreibt eingehend die primitive Art der Bereitung des Trappistenkäses, welcher in grofsen Mengen nach Cisleithanien und Ungarn ausgeführt wird. Die Nachfrage nach diesem Käse ist im Steigen begriffen. Die mittlere Zus. von Ausschnitten des Trappistenkäses betrug: W. 45,9%, Proteïne 20,9%, Fette 2,4%, Asche und NaCl 4,0%. N-haltige Zersetzungsprodukte des Caseïns, als gleiche Teile Leucin und Tyrosin berechnet 2,4%. — Fett: Eiweifs 55,5 : 44,5, was mit dem von E. SCHULZE für den Vacherinkäse gefundenen Verhältnis übereinstimmt. (MZ. **21**. 310—13. 7/5. [26/3.] Krakau.) PROSKAUER.

A. B. Griffiths, *Analysen englischer Käse*:

	Stilton	Cheddar	Gloucester	Leicester
Wasser	31,22	36,34	34,10	34,77
Caseïn	24,28	22,98	21,68	27,86
Fett	37,24	34,36	37,93	28,00
In sd. W. l. Substanz	3,40	2,10	1,98	5,21
Asche	3,86	4,22	4,32	4,16

	Cheshire	Cotherstone	Dorset	Wiltshire
Wasser	27,55	38,20	41,44	37,23
Caseïn	31,00	23,82	22,25	26,52
Fett	36,00	30,25	27,56	27,82
In sd. W. l. Substanz	2,21	3,81	4,24	3,88
Asche	3,24	3,92	4,51	4,55

(BPar. [3.] **7**. 282. 20/5.) SACHSSE.

G. Billitz, *Über Verfälschungen von Stracchino und Gorgonzolakäse.* Der Reifungsprozefs dieser Käsesorten hängt ab von der Ggw. von Penicillium und veranlafst der Pilz die grünliche sog. „Erbonitura-Marmorierung". Eine in Pavia unters. Probe war frei von Pilzen, und die grüne Marmorierung war durch Ultramarin hervorgebracht. (Riv. di Mercia; VNa. **6**. 457.) PROSKAUER.

E. Niederhäuser, *Professor Stutzer-Bonn und das Denaeyer'sche Fleischpepton.* Verfasser bezeichnet die Einwände, welche STUTZER (**92**. I. 909) gegen seine an dem DENAEYER'schen Fleischpepton geübte Kritik ins Feld führt, für nicht zutreffend. Die von STUTZER veröffentlichten Untersuchungsresultate haben nach Vfs.

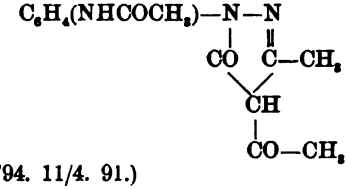
Ansicht sogar seine Angaben in wesentlichen Punkten bestätigt, indem sie zeigten, daſs das Präparat eine wechselnde Zus. hat, daſs es ferner den Ankündigungen der DENAEYER-CIE. nicht entspricht, und daſs es einen Leimzusatz erfahren haben muſs. (PCH. **33**. 332—34. 9/6. Wiesbaden. SCHMITT'sches Lab.) PROSKAUER.

F. Filsinger, *Zur Kenntnis des Pferdefettes und des Haselnuſsöles.* Reines *Kammfett* (Pferdefett) bildet bei 15° C. eine fl. haltbare M. von rötlichgelber Färbung und süſslichem Geruche. D^{15}. betrug 0,9185, die Jodzahl 84,0, Verseifungszahl 197,1, Säurezahl 1,7 (Mittel 2—3 Bestimmungen). Als Verfälschungsmittel kommen neben W. hauptsächlich billige Knochenfette in Betracht, welche sich durch ihre viel niedrigere Jodzahl verraten würden.

In der Schokoladen- und Zuckerwarenindustrie finden Haselnüsse und Haselnuſsöl zur Füllung bei Konfitüren etc. Verwendung. Auf Veranlassung des Verbandes D. Schokoladenfabrikanten hat Vf. Haselnüsse untersucht. Dieselben (geschält) gaben an Ä. 63,5% eines grünlichgelb gefärbten Öles von sehr angenehmem, aromatischem Geruch ab, welches eine D^{15}. 0,9146 besaſs, eine Jodzahl von 88,5, Verseifungszahl von 193,4 und eine Säurezahl von 3,2 erforderte. Eine Beimischung von Haselnuſsöl oder der Kerne selbst zur Schokolade würde also durch Erhöhung der Jodzahl und Herabsetzung von F. des extrahierten Fettes als Nichtkakaofett zu erkennen sein. (ChZ. **16**. 792. 8/6.) PROSKAUER.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Acetylamido-(1) phenyl-(3) methyl-(5) pyrazolon.* Beim Nitrieren von Methylphenylpyrazolon mit Salpeterschwefelsäure wird ein Nitroderivat erhalten, welches verschieden ist von dem durch Oxydation des Nitrosoderivates bereits dargestellten Körper. Das neue Produkt enthält die Nitrogruppe im Benzolkern; aus Alkohol krystallisiert, zeigt dasselbe den F. 218° (unscharf). Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht daraus ein Amidoderivat, das sich durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylprodukt von hervorragenden antipyretischen Eigenschaften umwandeln läſst; dasselbe enthält zwei Acetylgruppen. Die Verbindung krystallisiert aus Wasser in Blättchen vom F. 220°; in Alkohol und in Eisessig ist dieselbe leicht löslich; sie besitzt wahrscheinlich die folgende Konstitution:



(Pbl. **13**. 334. DRP. 61 794. 11/4. 91.)

P. Ernert, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Salol.* Entgegen den bisherigen Angaben in der Litteratur hat sich gezeigt, daſs Salicylsäure beim Erhitzen für sich allein auf 160—240° Salol liefert, wenn während des Erhitzens das dabei entstehende Wasser entfernt und der Luftzutritt möglichst verhindert wird.

Wahrscheinlich ist diese Entstehung auf eine Bildung anhydridartiger Verbb. der Salicylsäure zurückzuführen, bei deren Zerfall Phenol auftritt, welches sich mit einem Molekül Salicylsäure oder auch intramolekular zu Salol umwandelt. Man erhält nach dem beschriebenen Verfahren nahezu theoretische Ausbeuten, aus 2 kg Salicylsäure 1,4—1,5 kg Salol. (Pbl. **13**. 427. DRP. 62 276. 30/6. 91.)

Schluſs der Redaktion: den 28. Juni 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. Nr. 3. 20. Juli.

Anorganische Chemie.

Ad. Lieben, *Über eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen infolge Verwendung von Gasflammen.* Der Vf. macht auf die schon mehrfach beobachtete Fehlerquelle bei chemischen Operationen aufmerksam, die in der Bildung von Schwefelsäure aus den Schwefelverbindungen des Leuchtgases liegt. Es wurden Verss. mit verschiedenen wss. Lsgg. angestellt, um festzustellen, welche Substanzen beim Verdampfen über Gasflammen am meisten H_2SO_4 aufnehmen. Am meisten H_2SO_4 wird von den basischen Lsgg. oder den Lsgg. von Salzen flüchtiger organischer Säuren absorbiert, weniger von den Lsgg. der neutralen Salze starker Säuren, noch weniger von destilliertem W., am wenigsten von mit HCl versetzter Chlorbariumlsg., gar nicht von reiner HCl. Auch ein über einer Gasflamme schmelzendes Gemisch von Kalium- und Natriumcarbonat nimmt etwas SO_2 aus der Flamme auf. Calciumcarbonat bildet, über einem Bunsenbrenner geglüht, etwas Calciumsulfat, nicht aber, wenn es über dem Gebläse erhitzt wird; im letzteren Falle giebt es sogar einen Teil der vorher aufgenommenen SO_2 ab. (MCh. **13**. 286—98. [17/3.*].) BODLÄNDER.

Jules Gal, *Weicher Schwefel, der im Dampfzustande gehärtet ist.* Erhitzt man Schwefel, so geht derselbe in unl. Schwefel über. Dieselbe Umwandlung muſs sich auch vollziehen, wenn man Schwefel verflüchtigt. Man wird daher weichen Schwefel erhalten, wenn man Schwefeldämpfe auf der Oberfläche einer k. Fl. auffängt. Der Vers. gelingt gleich gut, wenn man als Erhärtungsbad W., Salpetersäure, Salzsäure oder Natronlsg. anwendet, er gelingt aber schlecht mit Ammoniak. Der so erhaltene weiche Schwefel bildet dünne Plättchen von hellgelber Farbe, die von der des gewöhnlichen weichen Schwefels sehr verschieden ist. Die Plättchen bestehen u. Mk. aus rundlichen, durchsichtigen Körnern, umgeben von netzförmigen Verzweigungen. Die Plättchen bestehen aus einem Gemische von l. und unl. Schwefel, der unl. Schwefel erscheint je nach Umständen und namentlich je nach der Temperatur der Verdampfung in verschiedenen Verhältnissen. (Cr. **114**. 1183—84. [23/5.]*.) SACHSSE.

R. Weber, *Über Schwefelsäureanhydrid.* Das Schwefelsäureanhydrid wird nach dem Verfahren von CLEMENS WINKLER in technischem Maſsstabe dargestellt, indem man konz. Hydrat in stark glühenden Röhren in SO_2, Sauerstoff und W. zerlegt, das W. entfernt und SO_2 und Sauerstoff zu SO_3 dadurch vereinigt, daſs man sie durch gelinde erhitzte Röhren, worin Platin sich befindet, streichen läſst. Die Annahme von MARIGNAC, daſs das SO_3 in zwei allotropen Zuständen existiere, ist irrig; die asbestartige krystallinische M., welche aus der anfangs flüssigen Substanz sich bildet, und welche nicht vollständig wieder geschmolzen werden kann, ist keine Modifikation des Anhydrids, sondern ein hydratischer Körper, der, anfangs im reinen Anhydrid gelöst, sich nach und nach ausscheidet und, einmal ausgeschieden, gleich der gefällten Kieselsäure schwer wieder aufgelöst wird. Schlieſst man auf das sorgfältigste jede Spur von W. von dem Anhydrid aus, so erhält man flüssiges Anhydrid, welches unter 15° zu klaren, wieder vollständig schmelzbaren Krystallen erstarrt und auch nach Jahren keine Spur fester unschmelzbarer Residuen absetzt.

Mit Schwefel färbt sich gewöhnliches Anhydrid tiefblau; bei Anwendung reinen Anhydrids bildet sich ein in dem Anhydrid unl. blauer Körper, der sich durch Ab-

gieſsen von überschüssigem Anhydrid völlig isolieren läßt und die Zus. S_2O_3 besitzt. Der Vf. giebt dieser keine Salze bildenden Substanz den Namen *Schwefelsesquioxyd*. Die analoge auf gleiche Weise entstehende *Selenverb.* ist grün und hat die Formel $SeSO_3$, die *Tellurverb.* ist rot und hat die Formel $TeSO_3$. Mit *arseniger Säure* vereinigt sich das Anhydrid zu den Verbb. $6SO_3.As_2O_3$ und $3SO_3.As_2O_3$; mit den Anhydriden von seleniger Säure, Jodsäure und Phosphorsäure und mit chlorsalpetriger Säure entstehen die Verbb. $SO_3.SeO_2$, $3SO_3.P_2O_5$, $3SO_3.J_2O_5$ und $2SO_3.N_2O_2Cl_2$. Beim Erhitzen von Anhydrid mit neutralem Kaliumsulfat in zugeschmolzenen Röhren auf 110° entstehen zwei getrennte Fll.; die obere ist ungebundenes Anhydrid, die untere besteht aus einem beim Erkalten erstarrenden übersauren Salze der Zus. $K_2O.8SO_3$. Ebenso verhalten sich die Sulfate von Rb, Cs, Tl und NH_4, während die von Na, Li und Ag analoge Verbb. nicht geben. (VDN. 1891. 72—74. Berlin.) BODLÄNDER.

E. Guenez, *Arsencyanür*. Vf. hat diese Verb. durch Einw. von Jodcyan auf Arsenik erhalten: $2As+3CyJ = AsJ_3+AsCy_3$. Das äußerst fein zerriebene Arsen wird mit dem Jodcyan in ein sehr widerstandsfähiges Gefäß gebracht und mit sehr sorgfältig getrocknetem Schwefelkohlenstoff übergossen. Dann wird das ganze Gefäß mit CO_2 gefüllt und zugeschmolzen. Die Rk. beginnt bereits in der Kälte, trotzdem ist es nötig, einige Zeit lang im Wasserbade zu erwärmen. Sobald alles Arsen verschwunden ist, wird der Apparat geöffnet und der Inhalt so lange mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, bis alles Arsenjodid gelöst ist. Das Arsencyanür, $AsCy_3$, bildet ein schwach gelbliches, krystallinisches Pulver, das durch W. augenblicklich in Cyanwasserstoff und arsenige Säure zers. wird. (Cr. **114**. 1186—89. [23/5.*].) SACHSSE.

H. Eckenroth, *Einiges über Tetrachlorkohlenstoff*. CCl_4 wird seit einem Jahre von zwei chemischen Fabriken Deutschlands (MÜLLER u. DUBOIS in Waldhof bei Mannheim und Chemikalienfabrik Mainthal in Griesheim a. M.) im Großen dargestellt, da CCl_4 als Extraktionsmittel in der Fettindustrie und im analytischen Laboratorium eine wichtige Rolle zu spielen verspricht. Man gewinnt CCl_4 durch Einleiten von Cl in sd. CS_2-Lsg. Es bildet eine schwere, farblose, chloroformartig riechende Fl., K. 75—80°. Als Nebenprod. gewinnt man Chlorschwefel, der zur Vulkanisierung von Kautschuk verwendet wird. CCl_4 ist beständig gegen Säuren und Halogene und deshalb ein geeignetes Verdünnungsmittel beim Halogenieren org. Verbb. Wegen seiner Gefahrlosigkeit empfiehlt er sich als Ersatz der leicht brennbaren Extraktions- und Lösungsmittel (wie Ä., Lg., PAe etc.). (PZtg. **37**. 338—39. Ludwigshafen a. Rh.) HEFELM.

G. Rousseau und **G. Tite**, *Basische Nitrate*. Zur Darst. dieser Verbb. erhitzten Vff. die Hydrate der neutralen Nitrate, die 6 Mol. Krystallwasser enthalten, in geschlossenen Röhren auf 100 bis 350°, indem sie dem neutralen Nitrat zur Bindung der freiwerdenden Säure etwas Marmor zusetzten. Nur bei dem Calciumnitrat machte sich der Zusatz von kaustischem Kalk notwendig. Die sämtlichen basischen Salze wurden krystallinisch erhalten. Dargestellt wurde: $5NiO.N_2O_5.4H_2O$—$5ZnO.N_2O_5.6H_2O$—$5CdO.2N_2O_5.8H_2O$ und $2CaO.N_2O_5.2H_2O$. (Cr. **114**. 1184—86. [23/5.*].). SACHSSE.

G. Rousseau und **G. Tite**, *Kadmiumhydrosilikat*. Bei der Darst. des oben erwähnten (s. vorst. Ref.) basischen Kadmiumsalzes bildet sich an den Wandungen der Röhre ein krystallinischer Beschlag, der aus mikroskopischen Nadeln besteht und die Zus. $2(CdO.SiO_2).3H_2O$ hat, bei dessen Bildung also offenbar die SiO_2 des Glases mitgewirkt hat. Das Hydrosilikat verliert bei Dunkelrotglut nur wenig W., bei Hellrotglut schm. es zu einem farblosen Glase, gleichzeitig fängt die M. durch Entweichen von Wasserdämpfen zu kochen an und wird dann wieder fest. Der Gewichtsverlust ist dann höher als nur dem W. entsprechend, weil sich Kadmiumoxyd mit verflüchtigt. Setzt man die starke Erhitzung mehrere Stunden fort, so bleibt ein weißer poröser Rückstand, der nur aus SiO_2 besteht. (Cr. **114**. 1262—64. [30/5.*].) SACHSSE.

P. Siedler, *Zum Kohlensäuregehalt des destillierten Wassers.* Der CO_2-Gehalt des dest. W. erwies sich als störend bei der Bereitung ammoniak. Ag-Lsg. zum Belegen der Glasplatten mit einem Ag-Spiegel. Diese Ag-Lsg., die aus NH_3 und $AgNO_3$ hergestellt wird, darf kein überschüssiges NH_3 enthalten, und es wird zu diesem Zwecke die Lsg. von $AgNO_3$ in überschüssigem NH_3 mit $AgNO_3$ nachträglich versetzt. Der Ag-Nd. zeigte nun deutliche Mengen von Ag_2CO_3, die nach Ansicht des Vfs. durch Einw. der CO_2 des W. entstanden sein sollen. Eine Prüfung des verwendeten dest. W. auf CO_2 hat Vf. nicht vorgenommen, wohl aber kohlensaures dest. W. mit $AgNO_3$ versetzt und dabei einen gelben Nd. von Ag_2CO_3 erhalten. Ein etwaiger CO_2-Gehalt des NH_3 (auch hier fehlt die direkte Unters. des Präparates) ist nach Ansicht des Vf. schon deshalb ausgeschlossen, weil sich schon bei der Herstellung der Lsg. des $AgNO_3$ in überschüssigem NH_3 der Ag_2CO_3-Nd. abgeschieden haben müßte. (Das ist sehr unwahrscheinlich bei Ggw. von viel überschüssigem NH_3. D. Ref.) (ApZ. 7. 264. Berlin.) HEFELMANN.

W. C. Roberts-Austen, *Über die Schmelzpunkte der Goldaluminiumlegierungen.* Durch kleine Mengen beigemengten Aluminiums wird der F. des Goldes merklich herabgedrückt; 4% Al setzen den F. des Goldes um 14,28°, 10% Al um 417° herab. Letztere Legierung hat weiße Farbe. Eine Legierung der Zus. $AuAl_2$ besitzt intensive Purpurfarbe, und ihr F. ist 32,5° höher als der des Goldes. Daraus schließt der Vf., daß hier eine wirkliche Verb. der beiden Metalle vorliege. F. der an Al reicheren Legierungen fällt kontinuierlich bis 660°, also etwas tiefer als F. von Aluminium (665°). (RSP. **50**. 367; NRd. **7**. 292—93.) BODLÄNDER.

Chromgrünherstellung *durch Abbrennen.* Eine originelle Art, Chromgrün von schönster Farbennüance herzustellen, gibt die Gummi-Zeitung nach einer Abhandlung LASCELLES SCOTT's.

Danach werden 48 Tle. doppelchromsaures Kali, 7 Tle. Ammoniumchlorid, 9 Tle. Schießpulver, alle in fein gepulvertem Zustande, mit einander gemischt, gesiebt, dann in Formen von Kegelform gebracht, auf einen Stein gestellt und dann an der Spitze angezündet. Das Ganze brennt nach Art der langsamen Feuerwerke ab, und alle Chromsäure wird reduziert. Nach dem Abkühlen wird die Masse in W. gebracht, ausgekocht und event. eine kleine Menge Salpetersäure zugefügt. Nach dem Auswaschen hinterbleibt ein brillant grünes Pulver von vorzüglicher Qualität. (BIGw. **24** 280.)

P. Schützenberger, *Nickel.* Nach neueren Bestimmungen ist das Atomgewicht des Nickels 58,6. Vf. ist zu derselben Zahl durch Analyse des chemisch reinen Nickelsulfats, $NiSO_4.7H_2O$, gelangt. Dieses Salz verliert beim Erhitzen im Stickstoffstrome auf 440° (im Schwefeldampfe) alles W. ohne eine Spur von Schwefelsäure. Es wird dann vor Feuchtigkeit geschützt, gewogen und in einem Platintiegel in einer nur oxydierend wirkenden Flamme stark geglüht. Das zurückbleibende Oxyd, NiO, enthält keinen Schwefel. Bei zwei Bestimmungen ergab sich Ni 58,57 und Ni 58,72. Die Reduktion dieses Oxydes, kontrolliert durch die Wägung des dabei gebildeten W., giebt ein weiteres Mittel für die Atomgewichtsbestimmung, woraus sich 58,5 und 58,53 ergaben. Erhitzt man das grünlichgelbe Nickeloxyd, wie man es durch Rotglühen des Sulfats erhalten hat, auf Weißglut, so ballt es sich zusammen und wird dunkelgrün. Diese Farbenänderung ist mit einem Gewichtsverluste von 0,4—0,5% verbunden, hängt aber nicht mit einer partiellen Reduktion durch die Flammengase zusammen, da der Gewichtsverlust sich mit der Dauer der Erhitzung nicht vermehrt, sondern nach 20—30 Minuten sein Maximum erreicht. Derselbe Verlust tritt auch ein, wenn man das Oxyd im Stickstoffstrome, vollständig vor reduzierenden Gasen geschützt, erhitzt. Reduziert man dann dieses Oxyd im H-Strome, so erhält man ohne Berücksichtigung des beim Glühen eingetretenen Verlustes Ni=59,8, aber mit

Berücksichtigung desselben wieder Ni=58,7. Auch das auf Weifsglut und im N-Strome erhitzte Kobaltoxyd erleidet einen Gewichtsverlust von 0,4%.

Das durch starkes Glühen dunkelgrün gewordene Nickeloxyd zeigt eine interessante Eigentümlichkeit. Erhitzt man dasselbe gut gepulvert im H-Strome auf Dunkelrotglut bis zum Aufhören jeder Wasserbildung und zu konstantem Gewichte, so erhält man ein Metall, das noch merkbare Mengen von O enthält, die von H nur aufserordentlich langsam entfernt werden. Hebt man aber das Metall in der mit N gefüllten Reduktionsröhre 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auf und erhitzt dann wieder im H-Strome, so erscheinen sofort Wasserdämpfe, und man erhält beim Wägen der im N-Strome erkalteten Röhre einen deutlichen Gewichtsverlust. Diese Erscheinung wiederholt sich zwei- bis dreimal, ehe man konstantes Gewicht hat. Das reduzierte Metall, das im Wasserstoff bis Dunkelrotglut keinen O mehr abgiebt, wird dazu nach einer gewissen Ruhepause wieder fähig. Ein Teil des O in dem stark geglühten Oxyde befindet sich also im Zustande einer besonderen Okklusion. Löst man das reduzierte, okkludierten O enthaltende Ni in konz. Schwefelsäure auf, so bleibt ein Teil als sehr fein verteiltes, hellgelbes Pulver zurück. Diese Okklusion wurde bei dem bei Weifsglut calcinierten, gepulverten Nickeloxyd konstant beobachtet. Das mäfsig geglühte grünlichgelbe Oxyd zeigte diese Eigenschaft ebensowenig wie das stark geglühte Kobaltoxyd. (Cr. **114**. 1149—54. [23/5.*].) SACHSSE.

Konrad Wedemeyer, *Über bleisaures Calcium und seine Verwendung zu Aschenanalysen.* Die Bildung von Calciumplumbat durch Glühen eines Gemisches äquivalenter Mengen Calciumcarbonat und Bleioxyd über dem Bunsenbrenner in einer Porzellanschale geht nicht so leicht vor sich, wie KASSNER (**90**. I. 577. **90**. II. 933) angiebt, und ist selbst nach vier Stunden noch nicht beendet. Wendet man reines Calciumplumbat an, so wird dadurch die Veraschung sehr beschleunigt, aber da die Regeneration des Calciumplumbats nur langsam vor sich geht, so läfst sich ein sicheres Resultat bei Aschenbestimmungen nicht erhalten. Beim Glühen im Luftstrome in einem Verbrennungsapparate ist die Bildung von Calciumplumbat aus Bleioxyd und Calciumcarbonat nach ¾ Stunden beendet. (Ar. **230**. 263—65; Hannover, tierärztl. Hochsch. 12/4.) BODLÄNDER.

Theodore William Richards, *Eine Revision des Atomgewichtes von Kupfer.* (Proc. of the Am. Academy of Arts and Sciences **26**; ChN. **65**. 261. 265—68. 281—82. 302—3. — C. **92**. I. 663. 881.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

E. von Meyer, *Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile.* Nach Widerlegung einiger irriger Ansichten von HANRIOT und BOUVEAULT (**89**. I. 343 und **90**. II. 870) über die Konstitution der durch die Vereinigung von 2 Mol. Nitril entstehenden Imidonitrile (Vergl. **92**. I. 296) beschreibt der Vf. die von ihm gemeinsam mit BURNS angestellten Vers. über die Einw. von Säurechloriden auf das dimolekulare Cyanäthyl $C_2H_5C(NH).CH(CH_3)CN$, und Cyanmethyl, $CH_3.C(NH)CH_2CN$. Dieselben zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen Benzoylchlorid.

Die Äthylverb. giebt mit Benzoylchlorid nur ein *Monobenzoylderivat* vom F. 198°, welches gegen Säuren und Basen sehr beständig ist und wahrscheinlich die Formel I besitzt. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, giebt es ein höchst beständiges Monochlorprod. der wahrscheinlichen Konstitution II, welches bei 97° schm. und durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150° das ursprüngliche Benzolderivat liefert. Dieses geht bei Behandlung mit alkohol. Kali in die bei 55° schm. Verb. $C_6H_5N_2:C(OC_2H_5)C_6H_5$ über.

I $C_6H_5.CNC(OH)C_6H_5$ / $C(CH_3)CN$

II $C_6H_5C.N.CClC_6H_5$ / $C(CH_3)CN$

III $CH_3.CNCOC_6H_5$ | $CHCN$ | COC_6H_5

Mit dem dimolekularen Cyanmethyl reagieren sofort zwei Mol. Benzoylchlorid unter Bildung eines bei 158° schm. Körpers, dem nach seinen Rkk. die Konstitution III eines *Benzimidoacetylbenzoylcyanmethyls* zukommt. Alkoh. Kali spaltet daraus den Komplex $NCOC_6H_5$ als NH_3 und Benzoësäure ab, und es entsteht das *Acetylbenzoylcyanmethyl* oder α-Cyanbenzoylaceton, $CH_3CO.CH(COC_6H_5)CN$, F. 74°, das mit W. auf 150° erhitzt, nach der Gleichung:

$$CH_3CO.CH(COC_6H_5)CN + 2H_2O = CO_2 + NH_3 + CH_3CO.CH_2.COC_6H_5$$

Benzoylaceton, mit alkoh. Kali aber das Imidderivat $CH_3CO.CH.C(NH).C_6H_5.CN$, F. 148°, bildet. Phenylhydrazin erzeugt aus letzterem Körper eine Verb. der Zus. $C_{17}H_{15}N_3$, F. 189°, die vielleicht Cyandiphenylmethylpyrazolon ist. Ein sehr ähnlicher, gleich zusammengesetzter Körper vom F. 187,5° entsteht auch aus Phenylhydrazin und der ursprünglichen Dibenzoylverb.

Mit der für die Dibenzoylverb. angenommenen Konstitution steht dessen Zers. durch mäfsig verd. kochende H_2SO_4 in bestem Einklang, die nach der Gleichung erfolgt:

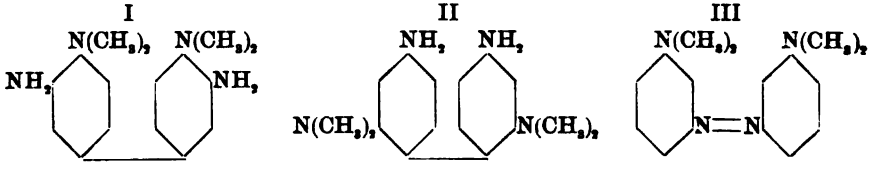
$$\begin{matrix} CH_3CNCOC_6H_5 \\ | \\ CN.CH.COC_6H_5 \end{matrix} + 5H_2O = 2NH_3 + CO_2 + C_6H_5COOH + CH_3COOH + CH_3COC_6H_5.$$

Ein Monobenzoylderivat des Dicyanmethyls von der mutmafslichen Konstitution $CH_3C(NCO_2H_5).CH_2CN$ ist auf anderem Wege dargestellt worden; es wird leicht von HCl und Kali unter Bildung von Benzoësäure und NH_3 zers. (VDN. 1891. 80—82. Leipzig.) BODLÄNDER.

J. Mai, *Über Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime* (vergl. **92**. I. 169). 2 Mol. Äthylaldoxim liefern mit 1 Mol. Diazobenzol- oder p-Diazotoluolchlorid Verbb., deren Konstitution noch zweifelhaft ist. $C_{10}H_{14}N_4O_2$, F. 86°, $C_{11}H_{16}N_4O_2$, Blättchen aus h. Lg., F. 86°. Ganz entsprechend entsteht aus Acetoxim mit Diazobenzolchlorid $C_{12}H_{18}N_4O_2$, mit p-Diazotoluolchlorid $C_{13}H_{20}N_4O_2$, Blättchen aus A-Ä., F. 140—145° u. Zers. Aus Benzaldoxim und Isobenzaldoxim mit Diazobenzolchlorid wurden Verbb. $C_{20}H_{18}N_4O_2$ erhalten, die unter Zers. bei 125° schm. (B. **25**. 1685—89. 13/6. [23/5]. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

H. Thoms. *Über eine Reihe neuer Derivate des Eugenols und anderer Phenole.* Anknüpfend an seine Mitteilungen über Benzoyl- und Cinamyleugenol (**91**. II. 197.) erwähnt Vf. jetzt auch das *Phtalyleugenol*, das durch Einw. von Eugenolkalium auf Phtalylchlorid entsteht und aus A. kleine, farblose Nadeln, F. 100—101°, bildet. — *Benzoylguajacol* und *Benzoyleugenol*, die neuerdings bei tuberkulösen Erkrankungen angewendet werden, hat Vf. durch Einführung einer NH_2-Gruppe in die p-Stellung des Säurerestes leichter spaltbar und therapeutisch wertvoller gemacht. p-Nitrobenzoësäure führte Vf. durch Behandlung mit PCl_5 in p-Nitrobenzoylchlorid über, das durch Einw. auf Guajacol- und Eugenolkalium *p-Nitrobenzoylguajacol*, F. 101—102°, u. *p-Nitrobenzoyleugenol*, F. 80,5°, lieferte. Die Nitroverbindungen wurden auf bekanntem Wege zu *p-Amidobenzoylguajacol* oder p-Amidobenzoyleugenol reduziert und diese entweder als salzsaure Salze oder Acetylderivate in der Therapie verwendet. (VDN. 1891. 157. [Halle] Berlin.) HEFELMANN.

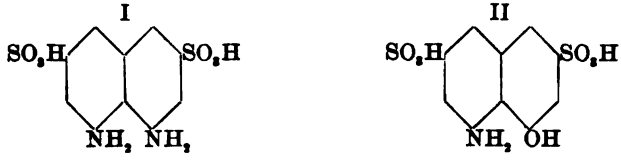
Charles Lauth, *Tetramethyl-m-diamidobenzidin.* Durch Reduktion des Dinitrotetramethylbenzidins haben MICHLER und PATTINSON ein Derivat von der Formel I erhalten. Diese Verb., die ein doppeltes o-Diamin darstellt, ist zur Bildung von Farbstoffen wenig fähig. Vf. vermutete, daſs sich das mit einem m-Derivat anders verhalten werde, und stellte daher die Base II dar. Als Ausgangspunkt diente das m-Nitrodimethylanilin, $C_6H_4.N(CH_3)_2(1).NO_2(3)$, das durch weniger weit gehende Reduktion sich in m-Azodimethylanilin, dann in das Hydrazoderivat und endlich in die gesuchte Base umwandeln läſst. Das *m-Azodimethylanilin*, $C_{16}H_{20}N_4$ (III), bildet lange orangefarbene Nadeln, die bei 118° schm. und, auf 100° erhitzt, tief rot werden. Man findet manchmal in derselben Krystallisation orange und rote Krystalle, diese schm. indes ebenfalls bei 118° und setzen sich, aus A. umkrystallisiert, ebenfalls orangefarben wieder ab. Neben dem m-Azodimethylanilin, F. 118°, bilden sich bei der Darstellung auch noch rubinrote Krystalle, die bei 106—108° schm., indes nur ein Gemisch der Azo- und Azoxyverb. zu sein scheinen. Kocht man die Azoverb. oder das Gemisch mit Zinkpulver und Natron, so entfärbt sich die Fl. rasch und enthält in diesem Augenblicke die Hydrazoverb. Man muſs sehr rasch und in einer O-freien Atmosphäre filtrieren, weil sich sonst die Hydrazoverb. wieder zu der Azoverb. oxydiert. Das Filtrat fängt man in sd. Salzsäure auf und kocht $^1/_4$ Stunde. Dann läſst man erkalten, fällt mit Soda und behandelt den ausgepreſsten Nd. mit sd. A., aus dem die neue Base krystallisiert. Zus. $C_{16}H_{22}N$ nach der Strukturformel II



Das Tetramethyl-m-diamidobenzidin (II) ist eine farblose, krystallinische Base, die bei 165° schm. und sich von der isomeren Verb. sehr entschieden unterscheidet. Nach verschiedenen Rkk. kann man daraus Farbstoffe erhalten, die indes bis jetzt noch kein groſses Interesse zu verdienen scheinen. (Cr. **114**. 1208—11. [23/5*].)

SACHSSE.

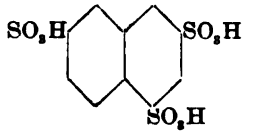
Chr. Rudolph, *Über Naphtalintrisulfosäure und Derivate derselben.* Dieselbe *Amidooxynaphtalindisulfosäure*, welche durch Nitrierung und Reduktion der von dem Vf. und GÜRKE 1885 aufgefundenen Naphtalintrisulfosäure entsteht, wird auch bei Erhitzung der aus a-Naphtalindisulfosäure (2 : 7) durch Nitrierung und Reduktion dargestellten Diamido-α-naphtalindisulfosäure mit Säuren oder Alkalien unter Abspaltung von NH_3 gewonnen. Die Diamido-α-naphtalindisulfosäure hat wahrscheinlich die Konstitution I, weil sie nur mit einem Mol. salpetriger Säure reagiert, was



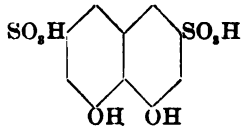
bei aromatischen Aminen immer dann der Fall ist, wenn die beiden NH_2-Gruppen in der o- oder in der Peristellung zu einander stehen. Demnach hat die Amidooxy-α-naphtalindisulfosäure wahrscheinlich die Konstitution II und die Naphtalintrisulfosäure die Konstitution III.

Die aus der Amidotrisulfosäure durch Diazotieren und Kochen mit W. darstellbare Naphtoltrisulfosäure giebt beim Schmelzen mit Alkalien eine Dioxy-α-naphtalin-

III



IV



disulfosäure, die unter der Annahme, daſs dieselbe Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt werde, wie in der Amidonaphtalintrisulfosäure, als eine Disulfosäure von Formel IV des 1,8-Dioxynaphtalins angesehen werden muſs. Diese Dioxy-α-naphtalindisulfosäure wird zur Darstellung der sogenannten *Chromotrope* der Höchster Farbwerke benutzt. (ChZ. **16**. 779. Offenbach a. M. 4/6.) BODLÄNDER.

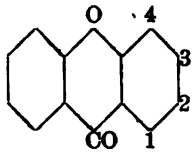
St. v. Kostanecki, *Über Xanthon und Oxyxanthone der Naphtalin- und Chinolinreihe.* Auch o-Naphtolcarbonsäuren reagieren beim Erhitzen mit Acetanhydrid nach:

$$2R{<}^{OH}_{COOH} = R{<}^{O}_{CO}{>}R + 2H_2O + CO_2$$

unter Bildung von Xanthonen. Es entstand aus β-Naphtolcarbonsäure, F. 157°, und aus α-Naphtolcarbonsäure das bei 240°, bezw. 194° schm. *Dinaphtoxanthon*, die beide bekannt sind. Noch nicht bekannt ist das bei 241° schm. *Dinaphtoxanthon*, gelbe Nadeln aus h. Eg., das aus der β-Naphtolcarbonsäure entsteht, die aus β-Naphtol nach dem SCHMITT'schen Verf. erhalten wird. Da nur zwei o-Carbonsäuren des β-Naphtols möglich sind, und die α-Carbonsäure bekannt ist, muſs diese Säure die β-β-Naphtolcarbonsäure sein. Aus Salicylsäure und den Naphtolcarbonsäuren lassen sich Phenonaphtoxanthone erhalten, aus α-Naphtolcarbonsäure entsteht *α-Phenonaphtoxanthon*, $C_6H_4{<}^{O(\alpha)}_{CO(\beta)}{>}C_{10}H_6$, identisch mit GRAEBE und FRÜH's *α-Naphtylenphenylenketonoxyd*, aus den beiden β-Säuren entsteht *β-Phenonaphtoxanthon*, identisch mit *Phenylen-p-naphtylenketonoxyd*. Dieselben Verbb. entstehen auch aus der Salicylsäure und den Phenolen, analog aus p-Oxychinolin das *Phenochinoxanthon*, $C_{16}H_9O_2N$, Nadeln aus A., F. 188°; $C_{16}H_9O_2N.HCl$, Nadeln. Oxyphenonaphtoxanthone entstehen zwar aus Naphtolcarbonsäuren und mehrwertigen Benzophenolen sind aber nicht rein zu erhalten; aus Salicylsäure und Polyoxynaphtalinen wurden dargestellt: *α-Oxy-α-phenonaphtoxanthon*, $C_{17}H_{10}O_3$, gelbe Nadeln aus A., aus 1, 5 Dioxynaphtalin, Acetat, $C_{19}H_{12}O_4$, Nadeln, F. 216°, und *β-Oxy-β-phenonaphtoxanthon*, $C_{17}H_{10}O_3$, Blättchen aus A., F. 290° aus 2,7Dioxynaphtalin, Acetat, $C_{19}H_{12}O_4$, Nadeln, F. 206°. (B. **25**. 1640—47. 13/6. [12/5.] Bern. Univ.-Lab.) WAGNER.

St. v. Kostanecki und **R. Rutishauser**, *Über die vier isomeren Monoxyxanthone* (I). Vf. erhielten das von K. u. NESSLER (**91**. II. 160) zuerst aus Salicylsäure und Hydrochinon aufgefundene *2-Oxyxanthon*, $C_{13}H_7O_2.OH$, jetzt in gröſserer Menge, gelb. Nadeln aus verd. A., F. 231°, Acetat, $C_{13}H_7O_2(COCH_3)$, Nadeln aus verd. A., F. 161°, ferner aus Salicylsäure und Brenzkatechin das *4-Oxyxanthon*, $C_{13}H_7O_2OH$, Nädelchen aus verd. A., F. 224°, Acetat $C_{13}H_7O_2.OH$, F. 137 bis 138°; ferner wurde das Acetat des *β-Oxyxanthons* dargestellt, $C_{13}H_7O_2.OH$, Nadeln aus verd. A., F. 157 bis 158°. Die Stellung der Hydroxylgruppe ist, wie ein Vergleich der Oxyxanthone u. ihrer Na-Salze zeigt, von bedeutendem Einfluſs auf Farbe u. Löslichkeit. (B. **25**. 1648—53. 13/6. [12/5.] Bern. Univ.-Lab.) WAGNER.

I



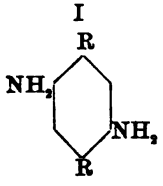
St. v. Kostanecki und **S. Seidmann**, *Über einige Nebenprodukte bei der Darstellung von Oxyxanthonen.* Wenn polyvalente Phenole mit Salicylsäure kondensiert

werden, ist nochmalige Xanthonbildung und Entstehung von Dixanthonen, $R<^{O}_{CO}>R<^{O}_{CO}>R$, möglich. Erhalten wurde *Dixanthon*, $C_{20}H_{10}O_4$, Nadeln aus Eg., F. 250°, aus Resorcin, *α-Oxydixanthon* (**91**. II. 160), Acetat $C_{20}H_8O_4(OCOCH_3)_2$, Nadeln aus A., F. 213°, und *β-Oxydixanthon*, $C_{20}H_{10}O_5$, gelbe Tafeln aus Eg., F. 326°, beide aus Phloroglucin. (B. **25**. 1654—58. 13/6. [12/5.] Bern. Univ.-Lab.) WAGNER.

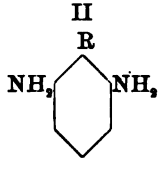
M. Kowalski, *Zur Kenntnis der Oxychinone.* (B. **25**. 1658—61. 13/6. [12/5.] — C. **91**. II. 377. Bern. Univ.-Lab.) WAGNER.

Marckwald, *Über Chinolinringbildung, ein Beitrag zur Benzoltheorie.* Die Anwendung der Chinolinsynthesen auf aromatische Diamine führt stets zur Bildung von Chinolinderivaten phenanthrenartiger Konstitution. In keinem Falle ist die Bildung anthracenartig konstituierter Körper nachgewiesen worden. Um das Gesetzmäfsige dieser Erscheinungen zu prüfen, wurden Körper der Konstitution I und II der SKRAUP'schen Synthese unterworfen und dabei Amidochinoline erhalten, welche die Anlagerung eines zweiten Pyridinringes nicht gestatteten. Diese Beobachtung bildet eine Stütze der KEKULÉ'schen Benzoltheorie, insofern bei Zugrundelegung derselben die Unmöglichkeit der Bildung anthracenartig konstituierter Chinolinderivate aus der einfachen Bindung der β_1-β_2-Stellung des Chinolins folgt. (VDN. 1891. 102. Berlin.) BODLÄNDER.

I



II



E. Jungfleisch und **E. Léger**, *Apocinchonin und Diapocinchonin.* Beide Basen wurden von HESSE (A. **205**. 330) durch Erhitzen von Cinchonin mit HCl erhalten. Da Vff. beobachteten (**92**. I. 208), dafs Apocinchonin auch bei Einw. von Schwefelsäure auf Cinchonin entsteht, so wollten sie die Wirkung beider Säuren mit einander vergleichen. Das Apocinchonin entsteht bei Behandlung mit HCl viel reichlicher, als bei Behandlung mit H_2SO_4, dagegen ist das Diapocinchonin von HESSE ein Gemisch mehrerer Basen und keine bestimmte Verb. Ein Unterschied zwischen der Wirkung beider Säuren besteht darin, dafs unter den mit HCl entstehenden Basen die Oxycinchonine fehlen, die unter den Produkten mit H_2SO_4 vorhanden sind, im übrigen entstehen durch beide Säuren dieselben Isomeren. (Cr. **114**. 1192—95. [28/5.*].) SACHSSE.

Ernst Schmidt, *Über Berberisalkaloide* (VII. Mitteilung) (vgl. **91**. I. 85). Da Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$, zum Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, nicht im Verhältnis eines Hydrochinons zu einem Chinon noch des Tetrahydrochinolins zum Chinolin steht, so war es möglich, dafs durch den Eintritt von Wasserstoff doppelte Bindungen gelöst würden, und durch Einw. von Brom eine analoge Rk. sich vollziehen würde. Letzteres war, wie schon frühere Versuche ergaben, nicht der Fall; die Prodd. der Einw. von Brom auf Berberin u. Hydroberberin wurden untersucht u. im Anschlufs daran auch die vom Hydroberberin sich ableitenden Ammoniumbasen. Es ergab sich, dafs die aus Hydroberberinalkylhydroxyd beim Erwärmen entstehenden beständigen Körper nicht den Charakter tertiärer, sondern quaternärer Basen besitzen.

Carl Link, *Über Berberin und Hydroberberin.* Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$, F. 167°, wurde durch Einw. von Zink und H_2SO_4 aus Berberinsulfat dargestellt. Bei der Behandlung einer wss. Berberinsulfatlsg. mit Brom im Überschufs entsteht ein bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid, $C_{26}H_{17}NO_4.Br_4.HBr$, welches beim Erhitzen auf 100° oder bei Einw. von k. A. in bromwasserstoffsaures Berberindibromid und beim Kochen mit A. in bromwasserstoffsaures Berberin übergeht. Die vier Bromatome im Tetrabromid sind also nur addierend eingetreten, ohne Doppelbin-

dungen zu lösen. Bei der Einw. von Brom auf eine wss. Lsg. von Hydroberberin entsteht *bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid*, $C_{20}H_{21}NO_4.Br_4.HBr$, welches bei 100° in das bromwasserstoffsaure Dibromid, $C_{20}H_{21}NO_4Br_2.HBr$, übergeht und beim Kochen mit A. in Hydroberberindibromid, $C_{20}H_{21}NO_4Br_2 + 3H_2O$, verwandelt wird, welches basischen Charakter besitzt. Letzteres wird durch nascierenden Wasserstoff zu Hydroberberin regeneriert; durch alkoh. Kalilauge wird nur ein Atom Brom und gleichzeitig eine der beiden Methylgruppen entfernt, und es entsteht der bei 153 bis 155° schm. Körper $C_{18}H_{15}BrNO_2.OCH_2$, welcher kein Bromid ist, da er mit Silbernitrat nicht AgBr, sondern nur ein Additionsprod. mit 1 Mol. $AgNO_3$ bildet.

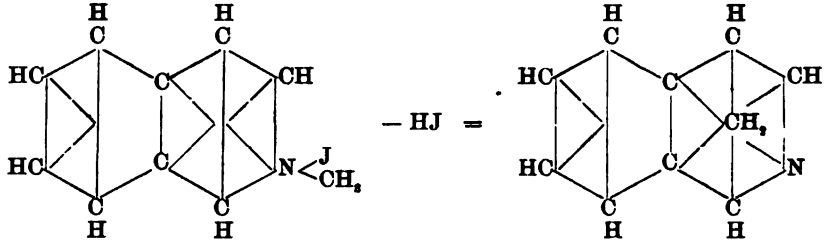
Bei der Einw. von Jodäthyl auf Hydroberberin entsteht das bei 225—226° schm. *Hydroberberinäthyljodid*, $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5J + H_2O$; das *Äthylchlorid*, $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl + 2^1/_2H_2O$, schm. ebenfalls bei 225—226°, sein Golddoppelsalz, $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl.AuCl_3$, bei 180—181°, sein Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$, bei 229 bis 230°. Durch Einw. von feuchtem Silberoxyd auf das Äthyljodid wurde die bei 163—165° schm. Äthylammoniumbase, $C_{20}H_{21}NO_4.2C_2H_5OH + 4H_2O$, gewonnen, welche bei 100° 5 Mol. W. verliert, indem 1 Mol. Konstitutionswasser wahrscheinlich unter Eintritt von Äthyl in das Molekül der Base abgespalten wird. Der dabei entstehende, als *Äthylhydroberberin* bezeichnete Körper, $C_{20}H_{19}(C_2H_5)NO_4$, krystallisiert unter wechselnden Bedingungen mit 3 oder 4 Mol. W. und bildet ein mit 5 Mol. krystallisierendes Hydrochlorid, F. 261—263°, welches ein von dem isomeren Hydroberberinäthylchlorid verschiedenes Verhalten zeigt. Mit letzterem identisch ist dagegen das durch Einw. von HCl auf die Ammoniumbase dargestellte Salz.

Beim Erhitzen von Äthylhydroberberin mit überschüssigem Jodäthyl wurde nur ein bei 240—241° schm. Körper erhalten, der mit dem jodwasserstoffsauren Äthylhydroberberin identisch, aber von dem bei 227—228° schm. Jodid der Äthylammoniumbase verschieden ist, welches seinerseits identisch ist mit dem aus Äthyljodid und Hydroberberin erhaltenen Produkt. Ähnliche Unterschiede zeigten sich auch bei der Vergleichung der Bromide und Nitrate des Äthylhydroberberins und der Äthylammoniumbase des Hydroberberins. Aus dem jodwasserstoffsauren Äthylhydroberberin läfst sich durch wss. Kalilauge eine freie Base nicht abscheiden; es ist demnach das Äthylhydroberberin als quaternäre Ammoniumbase anzusprechen.

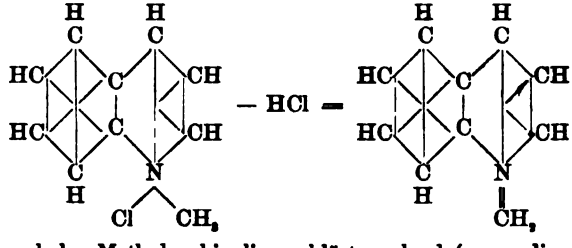
Während Hydroberberin durch die oxydierende Einw. von alkoh. Jodlsg. glatt in Berberinhydrojodid übergeht, werden die Äthylammoniumbase u. das Äthylhydroberberin dadurch nur in die entsprechenden jodwasserstoffsauren Salze übergeführt. (Ar. **230**. 287—320. Marburg. Pharmac. Inst. 31/5.) BODLÄNDER.

Ad. Claus, *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide.* Die vom Vf. und BUCHNER gemachte Beobachtung, dafs das Monojodäthylat des Cinchonidins durch wss. Kalilauge unter Bildung einer tertiären Base (Äthylcinchonidin) glatt zersetzt wird, und ferner, dafs das Monojodäthylat noch ein zweites Jodäthyl addiert, veranlafste Vf., nachdem beide Rkk. bei den vier Hauptalkaloiden der Chinarinde nachgewiesen waren, weitere Unterss. über die Konstitution der Chinaalkaloide besonders in bezug auf die Funktionen der in ihnen enthaltenen Stickstoffatome anzustellen. Die Resultate dieser Unterss. führen zu dem Schlusse, dafs in den Chinaalkaloiden dasjenige Stickstoffatom, an welchem stets die Addition des ersten Halogenalkylatmoleküls erfolgt (I. Stickstoffatom), in seiner Funktion und also dem Wesen seiner Bindung nach mit dem Stickstoffatom des *Isochinolins*, resp. *Pyridins* auf das vollständigste übereinstimmt. — Zur Unters. der Funktionen der II Stickstoffatome der Chinaalkaloide, d. h. desjenigen Stickstoffs, welcher erst bei der Addition eines zweiten Halogenalkylmoleküles in Aktion tritt, dienten die Di-Halogenalkylate als Ausgangspunkt, und wies das Verhalten der Di-Cyanalkylate der Chinaalkaloide darauf hin, dafs die II Stickstoffatome der Chinabasen in ihren Funktionen mit dem Stickstoff des *Chinolins*

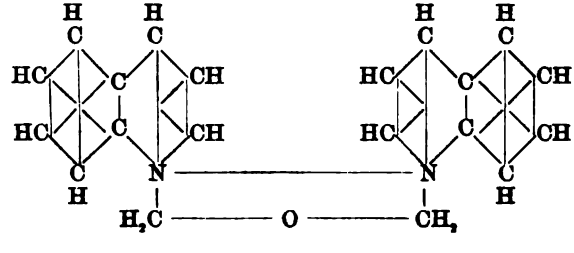
in unverkennbarer Weise übereinstimmen. — Es läfst sich daher die Erklärung der Rkk. der Chinaalkaloide als Basen aus der theoretischen Auffassung und Erklärung der beiden Chinoline herleiten. Jedoch berechtigen derartige Rkk. zu nicht mehr als dem Schlufs, dafs in den Chinaalkaloiden ein Komplex von neun Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom vorhanden ist, der sich bei gewissen Einwirkungen zu einem Chinolinkern schliefst und unter Umständen quantitativ als einfaches Chinolin oder in Form eines Chinolinderivates aus dem Molekül austritt. — Unter der Voraussetzung, dafs bei Einw. von Alkalien auf die Monohalogenalkylate des Isochinolins die Rk. unter Halogenabspaltung erfolgt, mufs angenommen werden, dafs der für sie nötige Wasserstoff aus dem Alkylrest des hinzuaddierten Halogenalkyls entnommen wird, so dafs von diesem nur ein zweiwertiger Alkylenrest übrig bleibt. Folgendes Schema entspricht den Beziehungen, dafs das in dem Halogenalkylat vorhandene **fünfwertige** Stickstoffatom in der neuen Base wieder dreiwertig ist, und dafs bei der Salzbildung aus dieser Base nicht wieder die Alkylate, sondern isomere Verbb. entstehen:



Ein weiteres Schema erklärt die Bildung der Chinoliniumbasen aus den Alkylaten des Chinolins sowohl durch Kali als auch durch Silberoxyd. In diesen Basen ist der Stickstoff fünfwertig geblieben, ein zweiwertiger Alkylenrest vorhanden, und bilden sich durch Säureaufnahme aus ihnen Salze, welche mit den Alkylaten identisch sind:



Diese Formel des Methylenchinolins erklärt auch, dafs aus diesen Basen nur bei Ggw. von W. kohlensaure Salze entstehen, dafs diese beim Trocknen über Schwefelsäure ihre Kohlensäure verlieren und ferner die leichte Oxydierbarkeit dieser Ammoniumbasen und deren Übergang in neutrale Verbb. durch Aufnahme von $^1/_2$atom. Sauerstoff, wie folgendes Schema zeigt:



Von den zahlreichen, vom Vf. und seinen Schülern dargestellten Verbb. seien erwähnt: 1. *Chinidinjodmethylat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J + H_2O$, (F. 248° unter Z., farbl. Nadeln, ll. in sd. W., A.), aus Chinidin und Jodmethyl. — 2. *Chinidinjodäthylat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$, (F. 248° unter Aufschwellen, farbl. Nadeln, l. in h. W., A.). — 3. *Methylchinidin*, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$, (gelbes Öl, ll. in Ä., Chlf. etc.), aus dem Jodmethylat mittels NaOH; giebt mit Säuren den Methylaten isomere Salze. — 4. *Äthylchinidin*, $C_{20}H_{23}(C_2H_5)N_2O_2$, gelbes Öl. — 5. *Chinidin-di-jodäthylat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2 + H_2O$; $(1^1/_2H_2O)$, (F. 205° unter Zers., gelbe Tafeln oder Prismen mit $1H_2O$, rötlichgelbe Säulen mit $1^1/_2H_2O$, sll. in h. W., ll. in A.), erhalten durch Erhitzen (120—140°; 5 Stdn.; Rohr) von 10 g Chinidin mit 11 g Jodäthyl. — 6. *Äthylchitenidin*, $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O_4$, (F. 287°, gelbliche, glasglzd. Prismen mit 3—4 H_2O; unl. in Ä., sll. in h. W., Weingeist), aus Chinidinäthyljodid mittels Silberoxyd und Oxydation des erhaltenen quaternären Ammoniumhydroxyds durch Permanganatlsg. — 7. *Benzyldioxycinchotenin*, $C_{19}H_{19}(C_7H_7)N_2O_5$, (F. 278°, weiße Nadeln, l. in h. A. und Säuren), erhalten durch Oxydation des Cinchoninchlorbenzylates mit Kaliumpermanganat. — 8. *Benzyldioxycinchotenin-di-jodmethylat*, $C_{25}H_{26}N_2O_5(CH_3J)_2$, (F. 205° unter Z., gelbe Nadeln aus A.). — 9. *Benzyldioxycinchotenidin*, $C_{19}H_{19}(C_7H_7)N_2O_5$, (F. 248°, farbl. Nadeln, ll. in h. A.), aus dem Cinchonidinchlorbenzylat mittels $KMnO_4$. — 10. *Cinchonidinchlorbenzylat*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl + H_2O$, (F. 198°, farblose, oktaedrische Krystalle aus W.). — 11. *Benzylcinchonidin*, $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$, (gelbes Öl), aus dem Chlorbenzylat durch Kochen mit KOH. — 12. *Jodmethylcinchonidinmethyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.CH_3J + 2H_2O$, rötliche, rhombische Prismen. — 13. *Jodäthylcinchonidinmethyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.C_2H_5J + 2H_2O$, (F. 243—245° unter Z., rotgelbe, rhombische Krystalle aus W.). — 14. *Jodmethylcinchonidinäthyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.CH_3J$, (F. 255° unter Z., citronengelbe, monosymmetrische Tafeln mit einem Stich ins Grünliche aus W.). — 15. *Jodäthylcinchonidinäthyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5J)_2$, rotgelbe, rhombische Prismen aus A. — 16. *Cinchoninäthylcyanid*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5CN$, (F. 160—165° unter Z., farbl. Nadeln, bzw. Säulen aus alkoh. Lsg. mittels Ä.), aus Cinchoninäthylsulfat und Cyanbarium. — 17. *Jodäthylcinchonincyansilber*, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.AgCN$, (F. 195°, farbl. Nadeln aus W.). — 18. *Cinchonin-di-äthylnitrat*, $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5ONO_2)_2$, (F. 245° unter Aufblähen, wasserhelle Tafeln aus h. W.), aus Di-Jodäthylat und Silbernitrat. — 19. *Di-Äthylidencinchonin*, $(C_2H_4)_2.C_{19}H_{22}N_2O$, (F. gegen 85°, gelbes Pulver, beim Schmelzen rot, l. in Ä.), erhalten aus Cinchonin-di-halogenalkylat mittels mäßig konz. Alkalien. — 20. *Di-Äthylidencinchoninbromäthylat*, $(C_2H_4)_2.C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$, rotbraune Masse. — 21. *Tri-Äthylidencinchonin*, $(C_2H_4)_3.C_{19}H_{22}N_2O$, rotbraunes Harz), sehr leicht oxydierbar, erhalten aus dem Bromäthylat mittels Kali. — 22. *Di-Äthylidencinchoxin*, $[(C_2H_4)_2.C_{19}H_{22}N_2O]_2.O$, (F. gegen 95°, hell- bis dunkelrotes Pulver, ll. in verd. Säuren), erhalten durch Oxydation von Di-Äthylidencinchonin an der Luft; addiert noch ein Mol. Halogenalkyl, da sich der Oxydationsvorgang nur auf das Stickstoffatom II erstreckt, und Stickstoff I hierbei unberührt bleibt. — (A. **269**. 232—94. 9/5. Freiburg i/Br. Chem. Univ. Lab.)

WACHTER.

William A. Tilden, *Notiz über die freiwillige Umwandlung von Isopren in Kautschuk.* Das bei der Destillation von Kautschuk und bei der Einw. von mäßiger Wärme auf Terpentin entstehende *Isopren*, C_5H_8, K. 36°, wird nach den Versuchen von BOUCHARDAT in Berührung mit konz. Säuren in eine Substanz umgewandelt, die mit Kautschuk identisch zu sein scheint. Der Vf. beobachtete, daß Isopren, welches aus verschiedenen Terpenen hergestellt und in reinem Zustande aufbewahrt worden war, sich in Kautschuk umgewandelt hatte; wahrscheinlich hatte sich durch Oxydation von etwas Isopren an der Luft eine kleine Menge Essigsäure oder Ameisensäure gebildet, welche den Rest des Isoprens umwandelte. Der künstliche Kautschuk scheint wie der natürliche aus zwei Substanzen zu bestehen, deren eine in Bzl. oder

Nachteil des Mittels — schwarz an und färben die Wundränder durch Bildung eines eisentannatähnlichen Nd. schwarz an; jeder Nadelstich hinterläfst eine schwarze Spur. — Hinsichtlich der antiseptischen Kraft übertrifft Oxychinaseptol Phenol, Lysol und andere Körper ganz erheblich, wie die Verss. Vfs. an Kulturen von Staphylococcus pyogenes, Bacillus pyocyaneus, Cholerabacillen, Diphteriebacillen und anderen pathogenen Bakterien beweisen. (PZtg. **37**. 317.) HEFELMANN.

H. Helbing und **F. W. Passmore**, *Konstitution des Oxychinaseptols.* Vff. zweifeln die Richtigkeit der im vorigen Referat erwähnten Konstitutionsformel für das Oxychinaseptol stark an. Die Annahme, dafs in dem phenolsulfosauren Oxychinolin 1 Hydroxylwasserstoff durch das N-haltige Oxychinolinradikal ersetzt sei, erscheint Vff. als sehr unmotiviert, da die Hydroxylwasserstoffatome der Phenole nur sehr schwer durch Basen ersetzt werden können. Vff. vermuten, dafs vielmehr ein Kondensationsprod. vorliege, da Phenole durch Rk. ihrer Hydroxyle leicht solche bilden. (PZtg. **37**. 317.) HEFELMANN.

Kronacher, *Das Oxychinaseptol (Diaphtherin) in der chirurgischen Praxis.* Das ll. Pulver eignet sich gut zur Desinfektion der Wunden der Kranken u. der Hände des Operateurs. Für die Instrumente kann das Diaphtherin wenigstens längere Zeit nicht gut benutzt werden. Bei Berührung mit nicht rein vernickelten Instrumenten bilden sich nach 15 Minuten währender Einw. schwärzliche Ndd. Rein vernickelte Instrumente werden nicht angegriffen. (MMW. **39**. 328. München.) PROSK.

Die Kreosolpräparate des Handels. Die rohe Carbolsäure enthält so gut wie gar keine eigentliche Carbolsäure, C_6H_5OH, sondern ist ein Gemenge von Kresolen mit wechselndem Gehalt an den drei Isomeren. Trotz der hohen desinfizierenden Wirkungen sind die rohen Kresole direkt nicht verwendbar. Von den im Handel vorkommenden Präparaten werden PEARSON's Kreolin, BROCKMANN's Kresolin, ARTMANN's Kreolin, Sapocarbol 00 und Lysol kurz beschrieben. Ausführlicher behandelt werden Solveol, Solutol und Saprol. Das *Solveol* ist eine neutrale, durch kresotinsaures Natrium bewirkte konz. Kresollsg. u. mischt sich in jedem Verhältnis mit W. zu einer klaren Lsg. mit Ausnahme der Lsgg., die 2—2½% Kresol enthalten; diese sind trübe, aber die Trübung verschwindet bei weiterer Verdünnung. Das Solveol findet Anwendung zum Ausspülen von Wunden und Körperhöhlen, in Lsgg., die ½% Kresol enthalten, ferner zu Abwaschungen, Bädern, Einreibungen und Umschlägen, gegen Krankheiten und Ungeziefer der Haustiere.

Das *Solutol* ist durch Kresolnatrium gel. Kresol und enthält in 100 ccm 60,4 g Kresol, davon ¼ im freien Zustande, ¾ als Kresolnatrium. Es eignet sich namentlich zur groben Desinfektion von Sputum, Krankenwäsche, Kadavern etc. und wird in zwei Sorten in den Handel gebracht, eine pyridinhaltige, die zur Desinfektion aufserhalb der Wohnung, dient und eine geruchlose für das Krankenzimmer. Beide Präparate werden von Dr. F. VON HEYDEN in Radebeul bei Dresden fabriziert.

Das von Dr. NÖRTLINGER in Bockenheim bei Frankfurt hergestellte *Saprol* ist ein Gemisch von rohen, pyridinhaltigen Kresolen mit so viel Kohlenwasserstoffen, dafs das Gemisch auf W. schwimmt. Seine wasserlöslichen Bestandteile werden allmählich gel. und sinken dann zu Boden, wodurch eine Desinfektion und gleichzeitig ein Schutz vor dem Geruch verwester Fll. bewirkt wird. Die Feuergefährlichkeit der auf der Oberfläche schwimmenden Schicht läfst eine allgemeine Verwendung des Saprols bedenklich erscheinen. (PCH. **33**. 301—5. 26/5.) BODLÄNDER.

F. A. Flückiger, *Asche der Kamala.* Die Untersuchung zweier weiterer Proben (vgl. **92**. I. 954) Kamala, aus dem Nordosten von New South Wales, unweit der Grenze von Queensland, ergab, obgleich die Troge nicht zweifellos rein war, einen Aschegehalt von nur 3,35, resp. 3,01%. (Ar. **230**. 249. 4/4.) BODLÄNDER.

Mehler, *Ein neuer Sterilisierapparat.* Vf. beschreibt einen Sterilisierungsapparat für Verbandstoffe, der leicht zerlegbar und daher leicht zu reinigen ist; der Dampf dringt von oben her in die Objekte ein und wird zuerst zum Vorwärmen der letzteren benutzt. Ein Berühren der Verbandstoffe mit der Hand nach dem Sterilisieren ist bei dem Apparate ausgeschlossen. (MMW. **39**. 309—10.) PROSKAUER.

Manfredi Albanese u. **Emanuele Barabini**, *Pharmakologische Untersuchungen über die Ketone.* Die zur Ketongruppe gehörenden Substanzen wirken in derselben Weise. Die Wirkung besteht in der successiven Vernichtung der Thätigkeit des Gehirns und des Rückenmarks. Die Ketone treten daher in die pharmakologische Gruppe des A. und Chlf. und müssen nach ihrer pharmakologischen Wirkung den Aldehyden an die Seite gestellt werden, wie sie sich schon nach ihrer chemischen Konstitution an deren Seite befinden. In der Wirkung treten je nach den derselben unterworfenen Tieren Verschiedenheiten hervor. Bei Fröschen wächst die Aktivität vom Aceton zum Dipropylketon in direktem Verhältnis mit der Zahl der C-Atome, die im Mol. enthalten sind. Bei den Säugetieren beobachtet man keine solche Beziehung, die Aktivität steigt, wenn man die beiden Methyle durch Äthyl ersetzt, aber sie fällt wieder, wenn man die Äthyle durch Propyle substituiert. Der Eintritt eines Mol. Äthyl übt immer einen günstigen Einfluſs auf die hypnotische Wirkung aus. Unter allen geprüften Substanzen waren die mit der stärksten hypnotischen Wirkung begabten das Diäthylketon und das Äthylphenylketon und zwar das erste weit mehr als das letzte. (ACF. **15**. 225—38. April.) SACHSSE.

Guillot, *Mitteilung über die Anwesenheit von metallischem Blei in der Weinsäure.* Vf. fand in Handelssorten von Weinsäure Blei vor. Dasselbe stammt entweder aus den mit Blei ausgefütterten Holzkisten, in denen die Säure verpackt zu werden pflegt, oder aus der zur Zers. des Calciumtartrates verwendeten H_2SO_4. Eine Probe Weinsäure war nicht völlig l. in 90%igem A.; mit W. behandelt, hinterlieſs sie einen aus Calciumsulfat bestehenden Rückstand. Bei der Veraschung hinterblieben 0,514% Asche. Der in W. l. Bleigehalt betrug 0,0528 g pro kg Weinsäure, während in dem in W. unl. Teile 0,0626 g Pb pro kg Weinsäure sich auffanden. (JPCh. [5.] **25**. 541—42. Juni.) PROSKAUER.

Carl Micko, *Über die Darstellung von Zink- und Quecksilberseifen.* Für die Zinkseifen ist die Erreichung einer ähnlichen Konsistenz, wie für das Bleipräparat nicht möglich, da die aus tierischen und pflanzlichen Fetten dargestellten Präparate harte, brüchige, zerreibliche Massen ergaben. Hingegen gelang es, ein der Bleiseife an Konsistenz sehr nahe kommendes Hg-Präparat zu gewinnen.

Zinkoxyd wirkt beim bloſsen Erhitzen mit Fetten und Ölen nur langsam und unvollständig verseifend sein, rascher bei Ggw. von 1—2% KHO. Ein aus Sesamöl so hergestelltes Zinkpräparat besitzt infolge der Ggw. des Kalis eine günstige Pflasterkonsistenz. Beim Erwärmen von ZnO mit den freien Fettsäuren wird die Leg. des ersteren durch Wasserzusatz sehr gefördert. Die aus technischer Ölsäure dargestellte Zinkverb. ist nicht so rein weiſs, wie die aus Olivenfettsäuren gewonnene. Bei Benutzung des Handelsstearins (Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure) erhält man eine weiſse, harte, leicht zu einem feinen schlüpfrigen Pulver zerreibliche Masse, welche sich zu Streupulvern, Cosmeticis etc. gut verwerten lieſse. Am besten eignet sich die Fällung der Alkaliseifen mit Zinksulfat. Die Zinkseife ist eine sehr beständige Verb., zers. sich nicht bei Schmelztemperatur und giebt mit allen Fetten u. Harzen durchsichtige Massen, die sich zu Pflastern verarbeiten lassen. Es empfiehlt sich auſserdem, der Zinkseife noch einen Zusatz von ZnO (1%) zu geben. Als Pflastermassen benutzt man: Res. Damar. 4, Lanolini 16, Sapon. Zinci 80. — Über die Quecksilberseifen wird Vf. noch nähere Mitteilungen machen. (ZÖA. 1892. 309; PCH. **33**. 335—36. 9/6.) PROSKAUER.

O. Thoms, *Über ein neues Pepsinpräparat.* Die Firma J. D. RIEDEL in Berlin hat ein neues Pepsinpräparat dargestellt, das den Anforderungen der Pharm. Germ. III entspricht und frei von Kohlehydraten ist. Das Präparat enthält als Verdünnungsmittel Mannit und zeichnet sich besonders durch seine Leichtlöslichkeit nicht nur in wss., sondern auch besonders in alkoh. Fll. (Wein etc.) aus. — Unter dem Namen *Mannitpepsin* ist es in den Handel gebracht worden. (VDN. 1891. 187. [*Halle] Berlin.) HEFELMANN.

Agrikulturchemie.

M. A. von Reis, *Beitrag zur Chemie der Thomasschlacke.* Die Thomasschlacke geht den Mühlen von den Stahlwerken als Block- oder Flufsschlacke zu. Blockschlacke erhält man, wenn man die Schlacke im Schlackenwagen sehr langsam erstarren und erkalten läfst. Hebt man die Haube der vollkommen erkalteten Schlacke dann ab, so läfst sich die Schlacke als fester Block von der Bodenplatte abschieben. Blockschlacke ist in der Regel leicht zu zerkleinern, einzelne Teile lassen sich sogar mit den Fingern zerreiben, jedoch finden sich beim Selbstzerfall an der Luft stets harte Knollen mit glatter Oberfläche vor, welche dem Vermahlen energisch widerstehen. Die Flufsschlacke entsteht durch Abstechen der fl. Schlacke, welche sich dabei in dünnen Lagen ausbreitet und dann sehr schnell erkaltet. Diese Schlacke ist aufserordentlich hart und läfst sich sehr schwer vermahlen. — Vf. suchte die Bedingungen zu erforschen, unter welchen eine leicht zu zerkleinernde Schlacke erhalten werden kann. Vergleichende Analysen von sehr schwer mahlbaren Flufsschlacken sowie von leicht und schwer mahlbaren Blockschlacken lehrten zunächst, dafs die allgemeine chemische Zus. der Schlacken kaum einen Einflufs auf die physikalische Beschaffenheit ausübt, dagegen stellten sich bestimmte Beziehungen zwischen dem Gehalt der Schlacken an Eisenoxyden und der Mahlbarkeit heraus. Ist das Verhältnis von Fe_2O_3: $FeO < 1:3$, so zeigt die Schlacke eine gute Mahlbarkeit, und zwar um so mehr, als Fe_2O_3 überwiegt. Andererseits stellte sich ausnahmslos heraus, dafs bei sehr geringem Fe_2O_3-Gehalt und hohem FeO-Gehalt stets sehr harte Schlacken entstehen. Das Eisenoxyd wirkt gerade umgekehrt, vorausgesetzt, dafs die Abkühlung der Schlacke sehr langsam erfolgt. — Das Fe_2O_3 der Fe_2O_3-Schlacken mufs in der Schlacke selbst schon in freiem Zustande vorhanden sein, da es beim Auflösen der Schlacke in verd. HCl. als solches, oder mit Mn_2O_3 gemengt, zurückbleibt, während FeO-Schlacken niemals einen in verd. HCl unl. Rückstand hinterlassen. In der fl. Schlacke finden sich neben Phosphaten u. Silikaten Verbb. der Sesquioxyde, vorwiegend mit CaO. Beim langsamen Abkühlen zerfallen diese Ferrate unter Abscheidung von Fe_2O_3, das sich zwischen die Moleküle der anderen Verbb. fein verteilt ablagert und deren festes Zusammenschliefsen verhindert. Eine derartige Schlacke zerfällt entweder leicht von selbst oder doch bei der mechanischen Bearbeitung. Beim schnellen Abkühlen werden die Ferrate nicht in diesem Sinne zers., u. bei hohem FeO-Gehalt wird Fe_2O_3 wahrscheinlich an FeO gebunden u. dadurch weiterhin an der Ausscheidung gehindert. Schon PLATZ vermutete, dafs das leichte Zerfallen gewisser langsam abgekühlter Hochofenschlacken in der Spaltung pyrogener Verbb. unter teilweiser Abscheidung einzelner Verbb. begründet sei. (ZAng. 1892. 229—31.) HEFELMANN.

O. Jähne, *Über Herstellung superphosphathaltiger Düngemittel aus eisenreichen Phosphaten.* Vf. erläutert das von allen vorgeschlagene, jüngst von SCHUCHT (**92.** I. 236) besprochene Verf. zur Herstellung von Superphosphat aus Fe-haltigen Phosphaten. 5 hkg Koprolythenmehl werden mit 7,5 hkg grob gemahlenem $NaHSO_4$ (dem Abfallprodukte der H_2SO_4- und HNO_3-Fabrikation) und 3 hl W. angerührt und die

Mischung in Filterpressen gepumpt. Die freie H_2SO_4 schließt das Phosphat auf, greift aber Fe_2O_3 nur wenig an. Das Filtrat enthält Na_2SO_4, ein basisches Ca-Phosphat und H_3PO_4 und hinterläßt beim Eindampfen in vacuo ein feuchtes, völlig in W. l. gelbes Salz, das bald sehr gut in sich selbst trocknet. In den Rahmen der Presse bleibt $CaSO_4$, sowie die unl. Bestandteile der Koprolithen. Der Gips enthält nach dem Trocknen 0,3% l. und 2% Gesamt-P_2O_5. — Aus 100 hkg Koprolithenmehl mit 21% P_2O_5; 16% Fe_2O_3; 1% Al_2O_3; 20% SiO_2 und 7,2% anderen Stoffen erhielt Vf. 131 hkg. Superphosphatsalz mit 14,5% P_2O_5, d. h. 90% Ausbeute an l. P_2O_5. — Durch Vermischen des Gipses mit dem Salz entsteht ein Prod. mit 8,3% l. P_2O_5, das zur Konservierung des Stalldüngers geeignet ist. — Durch partiellen Ersatz des $NaHSO_4$ durch H_2SO_4 kann man das Superphosphatsalz bis auf 17% l. P_2O_5 (darüber hinaus wird es schmierig) anreichern. — Lahnphosphorit und Orsophosphat lassen sich mit gleich gutem Erfolge nach dem Verf. Vfs. aufschließen. (ZAng. 1892. 231—32. Vienenburg a. Harz.) HEFELMANN.

P. Cazeneuve und **A. Nicolle**, *Über die Reaktion des Eisensulfats gegenüber den in der Landwirtschaft angewandten Phosphaten.* Der Eisenvitriol findet vielfach für den Weinbau und die Landwirtschaft Verwendung, und die Fabrikanten vermischen ihn der bequemeren Verteilung wegen mit den Phosphatdüngemitteln. Um zu prüfen, ob hierdurch ein Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure bewirkt werden könne, vermischten die Vff. Schlackenphosphate, Mineralphosphate, Knochen, Superphosphat und gefälltes Dicalciumphosphat mit fein gepulvertem Eisenvitriol u. ließen das Gemisch in dünner Schicht 8 Tage an der Luft liegen. Das Schlackenphosphat, das Mineralphosphat und die Knochen erlitten dabei keine Veränderung in der Menge der essig- und der citratlöslichen Phosphorsäure, beim Superphosphat ging die Menge der wasserlöslichen Phosphorsäure auf die Hälfte zurück, ohne daß die essigsaure u. citratlösliche Phosphorsäure zugenommen hätte. In dem gefällten Dicalciumphosphat hatte die essigsaure- und die citratlösliche Phosphorsäure beträchtlich zugenommen, wasserlösliche war nicht entstanden. Die Vermehrung der löslichen Phosphorsäure beim gefällten Phosphat beruht wahrscheinlich auf der Rk. des Ferrisulfats, welches bei der Oxydation des Ferrosalzes an der Luft entsteht, mit dem Kalkphosphat unter Bildung von Ferriphosphat $(PO_4)_2Fe_2$, welches in W. unl., in Ammoniumcitrat l. ist. Da die Vermehrung der Löslichkeit aber bei den praktisch zur Verwendung kommenden Phosphaten nicht eintrifft sondern nur die Verminderung beim Superphosphat, so empfiehlt es sich, das Ferrosulfat nicht als feines Pulver, sondern in gröberen Stücken den Phosphaten beizumengen. (Msc. [4.] **6**. 334—37. Mai.) BODLÄNDER.

Adolfo Casali, *Getrocknetes Blut als Düngemittel.* Vf. erhielt zur Unters. weiße Körnchen, die Feldarbeiter im Boden in der Tiefe von 25—30 cm in großer Menge gefunden hatten. Bei der Unters. erwiesen sich diese Körnchen als Krümchen getrockneten Blutes, die vollständig mit kohlensaurem Kalke inkrustiert waren. Vf. weist aus diesem Grunde auf die Notwendigkeit hin, das getrocknete Blut vor seiner Anwendung als Düngemittel in feines Pulver zu verwandeln. (Staz. **22**. 250—53. März.) SACHSSE.

H. Scheffler, *Drainagewässer.* Bei halbjähriger Brache (April-August) wurden durch die Drainwässer entführt pro Hektar im Mittel:

N 0,738 kg, P_2O_5 0,0 kg, K_2O 33,838 kg,

bei dreijähriger Breche:

N 6,754 kg, P_2O_5 1,951 kg, K_2O 40,519 kg.

Die Geldwertsberechnung dieser Mengen ergiebt, daß der Verlust bei dreijähriger Brache wenig mehr als das Doppelte des bei halbjähriger Breche eintretenden beträgt. Für die Praxis ergiebt sich daraus die Schlußfolgerung, daß bei etwa 1 Jahr um-

fassender schwarzer Brache im Verhältnis zur längeren Dauer ein geringerer Verlust an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali stattfinden wird als bei der sog. halben oder Sommerbrache. Die Hauptergebnisse der Unters. der Drainwässer aus den Kulturkästen sind folgende: Der Gehalt des Drainwassers und derjenige von Stroh u. Korn an N, P_2O_5 und K_2O stehen im umgekehrten Verhältnisse, so dafs eine bedeutende Ablagerung des einen oder anderen Nährstoffes in Korn und Stroh ein geringeres Vorkommen desselben im Drainwasser verursacht, und umgekehrt. Fünf Parzellen des Versuchsfeldes, von denen Drainwasser zur Untersuchung gelangten, waren mit Klee bestanden und je 0,1 ha grofs. Im Vorjahre war die eine zur Deckfrucht des Klees mit anorganischen Stoffen und N gedüngt (pro Hektar mit 600 kg Holzasche, 267 kg 18% Superphosphat, 300 kg schwefelsaurer Kali-Magnesia und 250 kg Chilesalpeter), die zweite war ungedüngt geblieben, die dritte hatte dieselbe Düngung wie die erste erhalten, jedoch keinen N, die vierte hatte nur N und die fünfte eine starke Stallmistdüngung (120 000 kg pro Hektar) erhalten. Im allgemeinen bestätigten diese Verss. das oben über die Verss. in den Kulturkästen Mitgeteilte. N, P_2O_5 und K_2O treten gegenüber den anderen Bestandteilen der Drainwässer erheblich in ihren Mengen zurück; finden sich die genannten Nährstoffe in erheblichen Mengen in denselben, so ist entweder ein Überschufs davon gegeben, oder eine schwache Vegetation vorhanden. (Ber. aus dem physiol. Labor. des landwirtsch. Inst. Halle. 1891. 69; Bied. **21**. 145—48. März.) SACHSSE.

Schmitter, *Bodenimpfung*. Vf. hat seine Verss. auf einem schweren Boden (Parzelle I und II) und auf einem ebenfalls schweren, rohen, noch nicht zur Ackerkultur benutzten Boden angestellt (Parzelle III). Sowohl im Wachstum als auch im Tiefgange der Wurzeln, im Knöllchenansatze u. in der Erntemenge der einzelnen Lupinenstreifen auf den Parzellen I u. II konnte auch in diesem Jahre kein Unterschied beobachtet werden. Die Impfung hatte somit keine Wirkung gezeigt. Sowohl im Wachstum als im Tiefgange der Wurzeln, im Knöllchenansatze und in der Erntemasse der Lupinen ist auf Parzelle III ein Unterschied zu Gunsten der geimpften Streifen den ungeimpften gegenüber bemerkbar. Wenn derselbe auch nicht zu erheblich ist, so tritt er doch nach jeder Richtung der Beobachtung und Messung hin auf und verlangt Beachtung. (Der Landwirt **27**. Nr. 70. 1; Bied. **21**. 152—54. März.) SACHSSE.

Fr. Schrage, *Bodenuntersuchungen in den ostfriesischen Marschen*. Vf. hat seine früher (**90**. II. 192) angefangenen Unterss. fortgesetzt, indem er auch jetzt der konsequenten Durchführung wegen Salpetersäure als Extraktionsmittel benutzte. Die Resultate werden tabellarisch mitgeteilt. (Brochüre. Hannover. 1891; Bied. **21**. 155 bis 156. März.) SACHSSE.

F. Strohmer, H. Briem und **A. Stift**, *Nährstoffverbrauch und die Stoffbildung der Zuckerrübe im zweiten Wachstumsjahre*. Durch den Vers. sollte zunächst dargethan werden, wie lange die in der ausgepflanzten Wurzel aufgespeicherten Nähr- und Reservestoffe zur Erhaltung des Wachstums der Rübe im 2. Vegetationsjahre ausreichen, und in welcher Weise diese Stoffe dann ihre Verwendung finden. Die Beantwortung dieser Frage ist auch von praktischem Interesse, weil die Züchter darüber nicht einig sind. Während die einen die Samenrübe als fertig mit allen nötigen ausgestattet betrachten u. deshalb auf die Wahl des Bodens im 2. Jahre gar kein Gewicht legen, verlangen die anderen den besten Boden, also gröfsere Mengen leicht aufnehmenbarer Nährstoffe auch für das 2. Wachstumsjahr. Der Vers. wurde unter ganz gleichen Verhältnissen mit zwei sehr verschiedenen Rübensorten, nämlich mit WOHANKA's Zuckerreicher u. VILMORIN's Frühreifer durchgeführt. Vff. wählten absichtlich zwei Rübensorten, die in ihrem ganzen Habitus, in ihrer Wachstumsenergie, auch in ihrem anatomischen Aufbau und physiologischen Verhalten von einander

abweichen, um gleichzeitig Anhaltspunkte über den Einfluſs des Typus auf den Stoffverbrauch zu gewinnen.

Als wichtigste praktische Folgerungen ergaben sich aus den Verss.: Die Zuckerrübe produziert im 2. Wachstumsjahre groſse Mengen neuer organischer Substanz, zu deren Erzeugung die in der ausgepflanzten Wurzel enthaltenen Nähr- u. Reservestoffe nicht ausreichen. Dieselbe bedarf demnach, wenn solche nicht in dem benutzten Boden vorhanden ist, zu normalem Gedeihen der Düngung. Von den bei der praktischen Düngung verwendeten Nährstoffen benötigt die Rübe im 2. Wachstumsjahre den gröſsten Teil der Phosphorsäure zur Stengel- und Blätterbildung und den gröſsten Teil des Stickstoffs zur Bildung des Samens. Der Bedarf an Kali scheint während der ganzen Vegetationszeit ein ziemlich gleichmäſsiger und nur zur Zeit der Samenbildung bei einzelnen Sorten ein schwach ansteigender zu sein. In Bezug auf Nährstoffbedarf und Verwendung desselben zeigt sich zwischen den beiden untersuchten Rübenvarietäten kein wesentlicher Unterschied, nur scheint die Art des Assimilationsverlaufes des Stickstoffs bei VILMORIN's „Frühreifer" eine andere zu sein, als bei WOHANKA's „Zuckerreicher" Rübensorte. (ÖU. **21**. 244—57. 22/5.)
SACHSSE.

F. Strohmer und **A. Stift**, *Chemisches über den Wurzelkropf*. Vff. verstehen darunter eigentümliche kropfartige Miſsbildungen an der Zuckerrübe, die nach den Unterss. von BRIEM auf einer vielleicht durch mechanische Ursachen hervorgerufenen Stauung des plastischen Materials und dadurch bewirkter gesteigerter Neubildung beruht. Nach den chemischen Unterss. der Vff. besitzen die miſsgestalteten Rüben (Wurzel und Kropf zusammengenommen) im allgemeinen ein geringeres Gesamtgewicht, und der Wassergehalt derselben ist gegenüber dem Wassergehalt von normalen Rüben niedrig, dagegen der Aschengehalt, sowie der Gehalt an N-haltigen Verbb. ein hoher. Dieselben charakterisieren sich demnach als Pflanzen, die unter den Verhältnissen einer Überernährung gewachsen sind. Die chemische Analyse bestätigt demnach die von BRIEM ausgesprochene Ansicht, daſs die Ursache der Miſsbildung in einer Hypertrophie, veranlaſst durch lokalen Nährstoffüberschuſs, zu suchen ist. Interessant ist das konstante Auftreten von Invertzucker im Wurzelkropf, während die Rübenwurzel selbst diesen Körper nicht enthält. Vom Standpunkte der Zuckerfabrikation werden die Rüben durch die Kropfbildung in ihrem Fabrikationswerte vermindert, indem, abgesehen von der geringeren Gesamtproduktion, nicht nur der prozentische Zuckergehalt durch diese Krankheit herabgedrückt wird, sondern auch durch vermehrte Nichtzuckeraufnahmen die Reinheit des Saftes und hiermit die Ausbeute eine Schädigung erleidet. (ÖU. **21**. 262—64. 22/5.) SACHSSE.

A. Petermann, *Mittel gegen die Kartoffelkrankheit*. Vf. hat die Wirkung der Bordelais-Brühe neuerdings geprüft und dazu noch die Wirkung eines neueren Mittels, das Kupfersulfosucrat genannt wird. Die Zus. der Bordelais-Brühe ist: 50 kg krystallisiertes Kupfersulfat, 25 kg gebrannter Kalk und 2500 l W. pro ha. Die Zus. und Darstellung des Sulfosucrats sind: 50 kg Cu-Sulfat, 100 kg Kalkbrei, 50 kg Melasse und 2500 l. W. pro ha. Kalk und Melasse werden in $^4/_5$ des ganzen W. verteilt, und diesem Gemische setzt man das in dem Reste des W. gelöste Kupfersulfat hinzu. Die Fl. hat eine gröſsere Klebrigkeit wie die gewöhnliche Brühe, und dadurch bleibt der Nd. besser suspendiert, so daſs man nicht fortwährend umzurühren braucht und auch längeres Ankleben der Substanz an den Blättern erzielt. Beide Fll. wirkten in den oben pro ha angegebenen Megen deutlich günstig auf die Bekämpfung der Kartoffelkrankheit. Die günstige Wirkung zeigt sich nicht nur in der Vermehrung der Ernte überhaupt und an gesunden Knollen, sondern auch in der Zunahme der Stärkeprozente. Die gewaschenen Knollen sind kupferfrei. Die Behandlung der Pflanzen beim ersten Erscheinen der Krankheit war der präventiven Behandlung vor dem Er-

scheinen des Pilzes überlegen. Vf. empfiehlt trotzdem für die grofse Praxis ein geteiltes Verfahren, denn die Konstatierung des Anfanges der Krankheit erfordert genaue Überwachung und grofse Geschicklichkeit und ist um so schwieriger, je ausgedehnter die Parzellen sind. (Gbl. No. 50. 1—6. 20/5.) SACHSSE.

J. Raulin, *Einfluſs des Bodens auf die Vegetation.* Wie früher (**91.** I. 630) mit Mais und Zuckerrüben, so hat nunmehr Vf. auch mit Kartoffeln Verss. angestellt, um den Einfluſs der Bodenmischung auf den Ertrag festzustellen. Es wurden Verss. mit je einem humusreichen, thonreichen, sandreichen und kalkreichen Boden und mit einer Mischung aus allen vier Bodenarten angestellt, die sich, wie früher so auch hier bei den Kartoffeln, den einzelnen Bodenarten überlegen zeigte. Vf. bemüht sich dann weiter, ausfindig zu machen, welches die besten Verhältnisse einer solchen Mischung sind, und giebt als solche zunächst an: 2,64% Thon, 23,3% Humus, 67,2% Sand und 6,86% Kalk. Als Ziel seiner Unters. bezeichnet Vf. die physische Konstitution zu finden, die ein absolut steriler Boden haben muſs, um mit einer gegebenen Menge von Dungstoffen ein Maximum des Ertrages für eine bestimmte Pflanze zu geben. (Cr. **114**. 1119—22. [16/5.*].) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Kosmann, *Über die Zusammensetzung der wasserhaltigen Mineralien.* Die schon wiederholt vom Vf. vorgetragenen Ansichten über die Bindung des Wassers in den wasserhaltigen Salzen (**87.** 910; **88.** 19; **91.** II. 370) werden aufs neue mitgeteilt. (VDN. 1891. 123—29. Berlin.) BODLÄNDER.

H. Droop Richmond und **Hussein Off.** *Masrit, ein neues ägyptisches Mineral, und das mögliche Vorkommen eines neuen Elementes darin.* Das Mineral ist eine Art faseriger Alaun und das erste Vorkommen einer Kobaltverb. in Ägypten. In den blauen Farben alter ägyptischer Malereien Kobalt nachzuweisen, gelang nicht. Das Mineral soll eine kleine Menge einer Substanz enthalten, „deren Eigenschaften verschieden sind von denen jedes bekannten Elementes.“ Die Vff. nennen dieses Element *Masrium*. Aus der Analyse des Oxalats ergiebt sich das Atomgewicht des Masriums zu 228, wenn man annimmt, daſs es ein zweiwertiges Element ist. Das Element soll Eigenschaften haben, die denen des Berylls und des Calciums ähnlich sind; im periodischen System ist für dasselbe in der Beryllreihe schon ein Platz gefunden. Die Zusammensetzung des Masrits entspricht der Formel $(Al, Fe)_2O_3.(Ms, Mn, Co, Fe)O.4SO_3.20H_2O$ und enthält 0,20 Masriumoxyd und 1—4% Kobalt. (LChS. [21/4.*]; ChN. **65**. 246; JCh. **61**. 491—95.) BODLÄNDER.

C. Doelter, *Über einige Versuche an dimorphen Mineralien.* An einer Reihe von dimorphen Substanzen: Markasit, Pyrit — Augit, Hornblende — Enstatit, Anthophyllit — Andalusit, Cyanit — hat der Vf. Versuche über ihr chemisches Verhalten gegen HCl, F-, Cl-Gas und gegen wss. Lagg. von HCl, HF, kohlensaurem Natron, Natronhydrat ausgeführt, aus denen sich ergab, daſs die Dimorphie mit chemischen Verschiedenheiten zusammenhängt. Die Bezeichnung dimorph darf nicht durch die Bezeichnung physikalisch oder chemisch isomer ersetzt werden, da bisher nicht entschieden werden kann, ob eine Modifikation in die eine oder andere Klasse eingereiht werden muſs. (VDN. 1891. 129—30. Graz.) BODLÄNDER.

J. E. Hibsch, *Die Insel älteren Gebirges und ihre nächste Umgebung im Elbthale nördlich von Tetschen.* Die Elbe durchbricht zwischen Tetschen und Pirna das Quadersandsteingebirge in einem engen Felsthale, welches cañonartig 320 m tief in das Sandsteinplateau eingeschnitten ist. $1^1/_2$ km nördlich von Tetschen tritt im Thale

unter den Sandsteinen der oberen Kreideformation in der Verlängerung der Erzgebirgsaxe ein Stück eigentümlichen Grundgebirges hervor, dem Gneifs, Glimmerschiefer und Phyllit, die 3 Hauptgesteine des Erzgebirges, fehlen. Es besteht vielmehr aus Grauwacken, Thonschiefern, Diabas und Granitit und besitzt in ersteren Gesteinen eine auffällige Übereinstimmung mit den wahrscheinlich silurischen Schieferkomplexen von Berggieshübel. Das Streichen von OSO gegen WNW, welches die Tetschener Schieferinsel beherrscht, liegt fast senkrecht zu jenem des Erzgebirges und parallel zu dem sogen. Lausitzer System. Dynamo- und kontaktmetamorphe Einwirkungen haben die Gesteine der Tetschener Insel mehr oder minder stark beeinflufst. Die *Schieferkomplexe* bestehen aus lichtgrauen bis dunkelschwarzen, violettgefleckten, dünnblätterigen Thonschiefern mit Resten klastischen Quarzes (Analyse 1: dunkel grünlichgrauer Thonschiefer, Quarz, Kaliglimmer, Chlorit, acc. Biotit, Turmalin, Pyrit; Anal. 2: grünlichgrauer Thonsch. mit reichlichem, quergestelltem Magnesiaglimmer, viel Eisenglanzblättchen und Eisenkies) und aus splitterigen, fast dichten quarzitischen dunklen Grauwackeschiefern, welche Quarz, ziemlich frischen Plagioklas, Biotit, trüben Orthoklas, Eisenglanz u. s. w. enthalten, halbklastisch-halbkrystallin sind, in mechanisch gepreſsten Teilen Sericit aufnehmen und die Zus. 3 besitzen. Diesen Komplexen sind mehrere Diabaslagergänge eingeschaltet, die die ursprüngliche Zus. u. Struktur fast vollkommen eingebüfst haben. Augit ist überhaupt nicht mehr vorhanden, nur die hier und da noch erkennbare Struktur deutet den ehemaligen Diabas an, am ehesten ist der Plagioklas in Form von Tafeln und Leisten erhalten, doch auch schon vielfach zerbrochen. Der Augit ist uralitisiert, später hat sich Actinolith entwickelt, Umbildungen von Chlorit, Quarz, Albit, Epidot, Pyrit sind reichlich vorhanden und in dem Maſse, als sie die ursprüngliche Struktur und Zus. mehr und mehr verwischten, gingen aus dem zunächst nur undeutlich geflaserten Uralitdiabas: Actinolith-Chlorit-Albitschiefer, feldspätige Chloritschiefer und ähnliche Gesteine hervor. Wie anderwärts in den silurischen Thonschieferkomplexen stellen sich auch hier Quarz- oder Feldspatknauern ein (letztere als granitoide Ausscheidungen unter Einfluſs der Diabaseruption entstanden gedacht), in deren Drusen Albit auskrystallisierte, während der Feldspat der Knauer als zu Bytownit gehörig erkannt wurde. Der Thonschieferkomplex setzt nördlich von Rasseln am rechten und nördlich vom Tschirtenbache am linken Elbufer scharf an einem Granitstocke ab, welcher im Elbthale etwa 1,5 km weit entblöfst ist. Der ursprünglich gleichmäſsig körnige Granitit, ein Gemenge von Quarz, Orthoklas, Oligoklas und Biotit, nimmt vielfach eine deutliche Parallelstruktur an, wird also gneifsartig. Da mikroskopisch gleichzeitig hiermit Kataklasstruktur zu erkennen ist, so ist diese gneifsige Modifikation als durch Druck hervorgerufen anzusehen; Begleitmineralien derselben sind Kaliglimmer, neugebildeter Quarz, Calcit und Dolomit, spärlicher Granat in der Nähe von Biotit und Sillimanit in einzelnen Feldspäten. Zus. des Granitit unter 4. Das Streichen der Schieferung ist Ost-West, ähnlich ist die am Granit nicht selten vorhandene Bankung und Klüftung orientiert. — In der Umgebung des Granitstockes sind die Thonschiefer bis auf eine Entfernung von 800—1000 m stark umgewandelt. Der Beginn der Kontaktwirkung äufsert sich, wie anderwärts, im Auftreten verschwommener dunkler Flecke (Fleckschiefer Anal. 5). Diese gehen in die dunkler gefärbten Knotenschiefer über, in welchen schon fast alle Gemengteile Veränderung, bez. Neubildung erfahren haben, da sich eine durchweg gröbere Struktur als im unveränderten Thonschiefer darbietet. Der Knotenschiefer besteht aus: Cordierit, Biotit, Kaliglimmer, Turmalin und Quarz, welche durchweg mit der charakteristischen Skelettstruktur behaftet sind. (Anal. des Knotenschiefers 6.) Dicht am Granit entwickelt sich der fast schwarz gefärbte, jeder Schichtung entbehrende Hornfels, seiner Zus. nach ein Quarz-Glimmerhornfels mit access. Cordierit, Turmalin, Kaliglimmer. Durch nachträgliche Pressung ist dieser Hornfels sekundär schiefrig geworden und dann von Sericitlagen durchflasert. (Anal.

7 giebt die Zus. dieses Hornfels.) Die relativ geringsten kontaktmetamorphen Einwirkungen lassen, wie anderwärts, die quarzitischen Grauwacken erkennen. Das Granitmassiv wird von Apliten und Lamprophyren gangförmig durchsetzt. Die letzteren stellen feinkörnige Hornblende-Orthoklasgesteine dar mit access. Biotit und Plagioklas, sekundärem Calcit, Quarz, Epidot. Die ursprünglich kompakt lederbraune Hornblende ist lokal, wahrscheinlich auch durch Gebirgsdruck, in schilfig grüne H. übergegangen. — Anhangsweise wird noch gewisser Sericitgesteine gedacht. Im südlichsten Teile der Schieferinsel findet man in der Nähe einer Granitapophyse Sericitgneifs mit der diesem Gesteine überall eigenen Kataklasstruktur (Zus. des Gesteines unter Anal. 8. — Zus. des Sericits unter 9.) lokal mit diesen verbunden, jedoch nur in Lesesteinen verbreitet sind flaserige und stängelige Quarzsericitschiefer. Leitet man etwa den Sericitgneifs von intensivst gepreſstem Granit ab, dann würden diese Quarzsericitschiefer den erst durch Kontakt-, dann durch Dynamometamorphose veränderten quarzitischen Grauwacken entsprechen können. Sämtliche Analysen wurden von L. Jesser in Wien ausgeführt.

	SiO_2	Al_2O_3	F_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	P_2O_5	D.
1.	61,60	20,32	8,03	1,20	2,83	2,35	1,43	2,18	—	2,79
2.	62,94	17,49	8,08	1,21	2,54	3,53	1,26	3,16	—	2,68
3.	72,56	11,45	5,98	2,46	0,50	3,26	1,99	1,49	—	2,69
4.	68,58	15,67	2,95	2,10	1,17	5,01	2,36	1,30	0,40	—
5.	62,31	22,35	3,68	0,58	1,84	3,32	1,72	3,98	—	2,75
6.	62,85	20,43	8,26	0,79	0,93	2,81	1,11	3,11	—	2,732
7.	66,64	22,06	4,32	1,80	1,24	2,16	1,00	2,18	—	2,73
8.	71,86	18,08	2,22	1,60	0,17	4,16	1,11	1,89	—	—
9.	47,97	35,95	3,13	0,55	0,25	8,58	0,54	4,53	—	—

(RWi. **41**. 235—84. [15/4.].) Sauer.

A. v. Elterlein, *Beiträge zur Kenntnis der Erzlagerstätte des Schneebergs bei Mayrn (Südtirol).* Die schon seit Mitte des 15. Jahrh. bekannt und damals schnell berühmt gewordenen Erzlager des Schneeberges sind mit verschieden zusammengesetzten krystallinen Schiefern verknüpft. Glimmerschiefer, meist chlorit- und feldspatführend, durch beigemengten Biotit dunkel gefärbt, herrscht vor. Er ist reich an accessor. Bestandteilen und führt Granat (mit Einschlüssen von Feldspat, Rutil, Erze, kohliger Substanz), Staurolith, Rutil, Cordierit, Turmalin, Apatit, Andalusit, Titanit, Calcit, Zirkon, Zoisit, opake Erze, Magnetkies, Arsenkies, Eisenkies, Magnetit, und kohlige Substanz; unter diesen sind Granat und Staurolith am häufigsten. Besonders verbreitete oder charakteristische Typen dieses Glimmerschieferkomplexes sind näher zu bezeichnen als feldspat- und granatführender Muscovitbiotitschiefer (dunkelgraue, fast schwarze, glänzende Gesteine, oft mit quergestelltem Biotit), feldspatfreier Staurolith- und granatführender Muscovitbiotitschiefer (Granat oft als Strukturzentrum mit radiär angelagerten Staurolithen); reiner Muscovitschiefer mit oft reichlich eingesprengten Erzen, die sich mit Annäherung an die Erzlagerstätte mehren (Magnetkies in einzelnen Krystallen oder Krystallrosetten und Arsenkies, letzterer besonders häufig in einem staurolith- u. turmalinführenden Muscovitschiefer); feldspat-, cordierit- und granatführender Biotitmuscovitschiefer (vorwiegend Quarz und Cordierit, Biotit lagenweise angereichert, Muscovit äufserst feinschuppig, auch Granat winzig); hornblendeführender Cordieritgneifs (massig struiertes Gemenge von Quarz und Cordierit, nebst 5 mm grofsen Granaten, 1 cm langen Biotitleisten und Hornblendesäulchen, letztere beide oft mit Quarzkörnern erfüllt); Biotitgneifs (in granatreichem Muscovitschiefer eingelagert, dicht hälleflintartig, aus Quarz und Orthoklas, beide mit viel kohligen Einschlüssen und chloritisiertem Biotit bestehend); Muscovitbiotitgneifs (körnig-schuppig mit reichlichem Muscovit, wenig Plagioklas); dichter,

glimmerarmer Muscovitgneifs (das Hangende eines Dolomitlagers bildend). Was die Verteilung dieser verschiedenen Abänderungen im Schneebergschieferkomplex betrifft, so folgen sie etwa in der aufgeführten Reihenfolge übereinander. Aufserdem führt der Komplex zahlreiche untergeordnete Einlagerungen verschiedener Art (Quarzfeldspatamphibolit mit Epidot, Granat, Zoisit, Calcit, Rutil, dichtes splitteriges Gestein in bis 40 m mächtigen Lagern; granatreichen Epidotamphibolit, Kalkglimmerschiefer, Quarzitschiefer und Dolomit). Der Dolomit erscheint in zwei Horizonten, zu dem unteren Lagerzuge gehört die Moarer-Weifsen, eine etwa 200 m mächtige Dolomitlinse; 300—400 m darüber folgt ein zweiter Horizont, der die weifse Haube der Schwarzseespitze, den Kamm der Karl-Weifsen und den Gürtel der Gürtelwand zusammensetzt und Lager ähnlicher Mächtigkeit umfafst. Der Dolomit ist feinkörnig bis dicht, rein weifs bis bläulich-weifs (Zus. CaO = 31,34; MgO = 20,55; CO_2 = 48,10). In diesem derart zusammengesetzten Schiefergebirge setzt nun die höchst eigenartig struierte Erzlagerstätte auf; sie besteht aus einem Hangend- und Liegendgang, die durch ein Quertrum verbunden sind, ist auf eine streichende Länge von mindestens 800 m und bis zu einer Teufe von rund 250 m verfolgt worden. Die Gänge sind den Schiefern häufig genug konkordant oder annähernd konkordant eingeschaltet, doch oft auch finden Abweichungen statt, welche durchgreifende Lagerung erweisen. Die Ablösung vom Nebengestein ist meist glatt, bisweilen findet eine Art Verwachsung mit demselben statt (Bildung von Ringel- u. Cocardenerz um Fragmente des Nebengesteines), die Mächtigkeit grofsen Schwankungen unterworfen und beträgt im Hangendgang durchschnittlich 1,3 m, während sich der Liegendgang bald zu einer Mächtigkeit bis 15 m aufthut, bald gänzlich verdrückt. Auch die Textur ist recht variierend, Lagenstruktur meist eben, krustenförmig, einfach oder wiederholt symmetrisch herrscht vor, zu rein massiger Füllung des ganzen Gangraumes ist es nie gekommen; Drusenbildung fehlt fast vollständig, ebenso die am Ausgehenden so vieler Gänge vorhandene Zersetzungszone, der eiserne Hut. Nur unbeträchtliche Verwerfungen haben die Lagerstätte gestört. Von den die Lagerstätte zusammensetzenden Mineralien sind Zinkblende und Bleiglanz als die wichtigsten, als Gangart Quarz und Breunnerit die vorherrschenden. Die dunkelbraune bis tiefschwarze Blende steht zuweilen in über $^1/_2$ m mächtigen reinen Massen an, sie ist mit Hornblende oder Breunnerit vermischt (mit letzterem geradezu schriftgranitisch verwachsen) und scheint meist älter als Bleiglanz zu sein. Der letztere, weit unregelmäfsiger als Blende auftretend, vermag dieselbe auch gänzlich zu verdrängen (Ag = 0,049%). Quarz eröffnet die Krustenbildung und schliefst sie, ist oft mit Glimmer, Chlorit, Hornblende und Granat und gelegentlich allen übrigen Bestandteilen des Ganges vermischt, hauptsächlich aber mit muschlichem Granat. Der Breunnerit (47,9 FeO, 10,8 MgO), immer den Granat verdrängend, oft in mehrfach sich wiederholenden Schichten ausgeschieden. Sonst nehmen an der Zus. der Lagerstätte noch teil: gediegen Silber (selten), desgl. Greenockit; Magnetkies mit den übrigen Gangmineralien u. in Drusen Granat bedeckend; Eisenkies weit verbreitet, wo als Kruste, dann auf ältesten Quarz folgend; Arsenkies in zierlichen Krystallen im Fahlerz, Boulangerit und der Blende; Kupferkies spärlich, doch sehr verbreitet eingesprengt; Boulangerit im Quarz in kleinen Partieen, aber auch ins Nebengestein übertretend, genau so tritt Fahlerz auf, beide gehören also wohl mit zu den ältesten Ausscheidungen der Lagerstätte. Titaneisen in Blättchen mit Quarz, Amphibol, Granat, Magnetit viel verbreitet, meist mit Calcit, Breunnerit, Magnetkies, Kupferkies, Eisenkies; Schneebergit (erwies sich als identisch mit Breithaupt's Gelbantimonerz) auf letztgenanntem Gemenge wohl als sekundäre Bildung; Apatit zusammen mit grobblätterigem Biotit, Granat u. Blende oder mit Magnetkies, Kupferkies und Quarz; Granat in 2 mm bis 2 cm grofsen Krystallen auch derb, meist mit Strahlstein das älteste der Gangmineralien, beide bilden also die Grenze der Lagerstätte. Anflüge und jüngste Krystallisationen bilden Zinkblüte, Malachit, Gips

und Calcit. Die Paragenesis der die Symmetrie der Gänge bedingenden Hauptmineralien ist wesentlich folgende: 1. Quarz. 2. Eisenkies (nur wenn krustenbildend), meist aber direkt auf Quarz; 3. Zinkblende, überlagert von 4. Breunnerit, dann folgt 5. Bleiglanz, der aber auch der Blende voraufgehen kann. Bleiglanz, Breunnerit und Blende treten wie Quarz in Wiederholung auf. Im allgemeinen gilt auch für den Schneeberg die fast immer auf Gängen beobachtete Reihenfolge: Quarz, Schwefelmetalle, Carbonate. — Die Schneeberger Lagerstätte ist oft Gegenstand der Diskussion gewesen, u. man ist besonders vielfach geneigt gewesen, sie unter die metamorphischen einzureihen. Vf. möchte dieselbe für einen echten Gang halten, und zwar aus folgenden Gründen, nämlich wegen 1. der vielfach vorhandenen typisch symmetrischen Struktur; 2. des Vorkommens eines Quertrums und der im übrigen auch nicht seltenen durchgreifenden Lagerung; 3. des überaus häufigen Wechsels in der Mineralführung; 4. des Auftretens von Cocardenerzen und 5. der durchweg grobkrystallinen Struktur der die Lagerstätte zusammensetzenden Erze. (RWi. **41**. 288—47. [15/4.].)

Sauer.

E. Weinschenk, *Ganggestein aus dem Habachthal (Oberpinzgau).* In einem Komplexe von quarzitischen Gneifsen mit amphibol- und epidotreichen Gesteinen, denen gelegentlich Serpentin eingeschaltet ist, wurde ein etwa 2 m mächtiger Gang eines Feldspatglimmergesteines gefunden, welches aus Biotit, vollkommen saussuritisiertem Feldspate, sekundärem Epidot, Quarz, Feldspat und Calcit besteht. Die Einreihung des Gesteines macht, da auch die ursprüngliche Struktur gänzlich verwischt ist, Schwierigkeit. Man könnte es zu Glimmerdioriten oder Glimmerporphyriten stellen. Merkwürdig ist eine Art Kontakthof, welcher längs des Ganges lokal entwickelt ist. Die Schieferung ist auf die Breite eines Zentimeters verloren gegangen, der dunkle Glimmer tritt zurück, statt seiner Muscovit hervor, unmittelbar am Saalbande ist eine schmale Zone von Quarz ausgeschieden, im übrigen ist Calcit und Epidot, stellenweise auch Calcit reichlich entwickelt, auch Feldspat u. Quarz in nesterweisen Anhäufungen. (Es erscheint fraglich, ob hier ein Eruptivkontakt vorliegt. Weit wahrscheinlicher dürfte die Zone als rein hydrochemische Kontaktbildung zu deuten sein, die, wie das häufig ist, genau auf der Grenze möglichst different zusammengesetzter Gesteine sich einzustellen pflegt. D. Ref.) (Tsch. **12**. 328—31.) Sauer.

P. J. Ploner, *Über Granat-Granulit in Tirol.* Im Schotter des Pescarathales, welches bei Cagno an der Grenze zwischen Nons- und Sulzberg in die Noceschlucht mündet, finden sich Geschiebe dieses Gesteines, anstehend wurde es aber bis jetzt noch nicht beobachtet. (Granat-Granulit ein Pleonasmus, denn unter Granulit schlechthin versteht man schon ein immer Granaten führendes, gneifsartiges Gestein. D. Ref.) Das Gestein scheint in den verschiedenen Geschieben in der Korngröfse beträchtlich zu variieren. (Die Analogie mit den Gneifsen veranlafst den Vf. zu folgender tiefsinniger Beobachtung: „Wie bei den meisten Gneifsen treten hier hellere und dunklere Bestandteile auf.") Die Granaten sind, regellos eingesprengt, in einer Gröfse von 6—8 mm vorhanden, zuweilen nesterweise verdichtet, sie sind meist von einer Biotithülle umgeben; auf den Spaltflächen der Feldspäte erkennt man oft Zwillingsstreifung; makroskopisch sind noch Cyanit, Biotit, Muskvovit und natürlich Quarz zu unterscheiden. Der Feldspat wurde in der grobkörnigen Varietät optisch als vorwiegend Oligoklas bestimmt. In einer feinerkörnigen Varietät tritt Quarz in feinen Lagen und Streifen mehr in den Vordergrund, und zwar wird an der Grenze zwischen den dunklen (biotitführenden) und hellen (biotitfreien) Lagen der Feldspat fast vollkommen von Quarz verdrängt, ersterer ist hier vorwiegend Orthoklas. Sekundäre Umbildungen an Granat sind Biotit, Chlorit, Epidot. Der Cyanit zeigt Stauchungen und Knickungen, teilweise Umbildung in hellen Glimmer und polysynthetische Zwillingsverwachsung nach $\infty P \infty$. Die braunen Glimmerschüppchen sind sowohl um Granat wie Cyanit an-

gereichert. Rutil bildet Einschlüsse in genannten Mineralien, sekundäre auch im Biotit, und findet sich in Quarz und Feldspat, dazu kommt noch Zirkon und Titaneisen. Das Gestein ist der erste aus Tirol bekannt gewordene Granulit. (Tsch. **12**. 313—27. Innsbruck.) SAUER.

H. Kast und **S. Seidner**, *Zur Bildung des Erdwachses.* Erwärmt man helle amerikanische Cylinderöle längere Zeit auf 120°, so scheidet sich ein Schlamm ab, der durch Dekantieren mit Benzin von den flüssigen Bestandteilen getrennt werden kann. Dieser als amorphes Paraffin bezeichnete Körper liefert bei der Aufarbeitung Destillate, die reich an krystallisiertem Paraffin sind. Dasselbe ist in allen Eigenschaften und in der Zus. mit halbgebleichtem Boryslawer Erdwachs identisch. Es hat D^{15}.0,915, F. 80,5°, F. des aus Kaiseröl auskrystallisierenden Bestandteils 74°. Es ist demnach der Nachweis geführt, daſs Erdwachs im amerikanischen Erdöl gelöst enthalten ist. und das steht mit der Annahme im Einklang, daſs Erdwachs ein bei der Verflüchtigung leichterer Bestandteile hinterbliebener Erdölrückstand ist. Nach der Annahme von ZALOZIECKI (**91**. I. 991; **91**. II. 82) soll aber Erdöl aus Erdwachs entstehen und durch Destillation davon getrennt worden sein; dem widerspricht aber das von den Vff. beobachtete Auftreten des nichtflüchtigen Erdwachses in dem Erdöl. (D. **284**. 143—44. Karlsruhe. Techn. Hochschule. April.) BODLÄNDER.

Ludwig Weinstein, *Das Erdöl von Peru.* Vf. hat Erdöl aus Zorritos (im nördl. Peru, 70 km von der äquatorealen Grenze) untersucht. Ölführende Schichten kommen fast in allen Gegenden und namentlich an der Küste von Peru vor. Geologische Unterss. sind bisher nur in ungenügender Weise ausgeführt worden. Eine solche ist von G. SCOTT 5 km von der Küste entfernt angestellt worden; das Bohrloch, dessen Beschaffenheit näher beschrieben wird, zeigt deutlichere Schichtenbildung, als die am Strande befindlichen. Das W. des Bohrloches enthielt bei einer D^{24}. 1,011 03 in 1000 g: NaCl 12,89 g, $MgCl_2$ 0,157 g, $CaCl_2$ 0,368 g, $MgBr_2$ 0,096 g, MgJ_2 0,084 g $CaSO_4$ 0,032 g, $CaCO_3$ 0,361 g, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 0,0646 g, SiO_2 0,0384 g und Spuren von Li.

Die Lagerungsverhältnisse ähneln zum Teil dem Tertiär im Elsaſs, zum Teil denjenigen in Galizien. Springquellen gehören zu den Seltenheiten, das Öl muſs vielmehr mittels Pumpen gehoben werden, der Gasgehalt ist ein geringer. Die D. des leicht beweglichen Rohöles schwankt zwischen 0,810—0,840; sein Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ist sehr groſs. Nach einer von SALATHÉ ausgeführten Unters. zeigte das Öl in der proz. Zus. keine Unterschiede von dem pennsylvanischen u. von anderen Ölen; es zeigte bei —30° C. keinerlei feste Ausscheidungen und entwickelte bei der Verbrennung 10 672 Calorien. Nach dem ENGLER'schen Verf. fraktioniert, erhält man eine gute Brennölausbeute, was aber der praktischen Erfahrung widerspricht. Wenn man dagegen nach der in Amerika üblichen Methode fraktioniert (Bestimmung der Temperatur von 15—15 ccm des Dest.), so erhält man andere Resultate. Folgende Tabelle zeigt D. der einzelnen Fraktionen von 50 zu 50° im Vergleich zu anderen Ölen.

	D.	D. von 100—150°	D. von 150—200°	D. von 200—250°	D. von 250—300°	Autoren
Pennsylvanien . . .	0,814	0,725	0,811	0,820	0,850	
Baku	0,880	0,762	0,811	0,853	0,903	KRÄMER
Pechelbronn	0,888	0,720	0,778	0,824	0,893	
Zorritos	0,839	0,748	0,793	0,835	0,871	WEINSTEIN
Überdrucköl	0,800	0,746	0,7865	0,8315	0,859	ENGLER
Überdrucköl	0,785	0,7535	0,780	0,825	0,857	

In dieser Tabelle zeigt sich die Verwandtschaft des peruanischen mit dem elsasser Öle. In der Fraktion von 100—150° wurden 7,2%, von 150—200° 15,4% aromatische KW-stoffe durch Schütteln mit rauchender H_2SO_4 bestimmt. Das peruanische Öl kann angesehen werden als eine Mischung von gesättigten Paraffinen, Hexahydrüren der Benzolreihe und aromatischen KW-stoffen, letztere beiden Klassen vorwiegend. Über die phenolartigen Körper, die Rohsäuren und N-Verbb. kann vorläufig noch keine Auskunft gegeben werden. Die leichten Bestandteile, Gasolin, Benzin, Ligroin besitzen einen angenehmen, aromatischen Geruch, der bei industrieller Ausbeutung jede weitere Reinigung überflüssig machen würde, und auch das Leuchtöl würde die Konkurrenz mit anderen Petroleumarten aufnehmen können. Der Entflammungspunkt (Abel test, engl. Apparat) beträgt 33,9° C. (ChZ. **16**. 795—98. 8/6.) PROSK.

T. L. Phipson, *Vorläufige Mitteilung über die gelben Krusten der Fumarole im Krater des Vesuvs und das neue Metall Vesbium.* In den gelben Krusten glaubte SCACCHI ein neues Metall Vesbium entdeckt zu haben; der Vf. hält es für wahrscheinlich, das SCACCHI ein Gemenge von Molybdän und Kupfer für das neue Metall angesehen hat. Beide kommen, wie der Vf. nachwies, in den gelben Krusten vor; sie enthalten aufserdem saure Chloride und Sulfate von Eisen, Aluminium Calcium, Natrium etc. Fluorsilicium entwickelt sich bei Behandlung mit konz. H_2SO_4, und der Vf. glaubt, dafs die gelbe Farbe von einem Ferrisilikat herrührt, welches mit einem Fluosilikat vermischt ist. (ChN. **65**. 217—18. 6/5.) BODLÄNDER.

P. Spica, *Mineralwasser von Monte di Malo.* Die Temperatur des W. beträgt bei seinem Austritt 15,6° (bei einer äufseren Temperatur von 23°). Der Ausflufs beträgt in der Stunde 140 l oder pro Tag 3300 l, D_{22}. 1,00028. Die Rk. ist wegen der flüchtigen Säuren schwach sauer, nach längerem Stehen schwach alkal. In 1 l Wasser von 15,6° sind gelöst an Gasen:

O 0,37 ccm, N 17,15 ccm, H_2S 1,55 ccm, freie CO_2 73,83 ccm

und an gebundenen Stoffen:

halb gebundene	CO_2	0,0455	g	CuO	Spur
gebundene	CO_2	0,0455	„	Fe_2O_3	0,007980
Rückstand bei	110°	0,1363	„	Al_2O_3	0,000836
„	180°	0,1265	„	MnO	0,001172
	SiO_2	0,0218	„	BaO	Spur
	TiO_2(?)	0,00103	„	CaO	0,025625
	Cl	0,000433	„	MgO	0,011338
	SO_3	0,000236	„	K_2O	0,000562
	P_2O_5	0,002257	„	Na_2O	0,012174
	As_2O_3	0,000063	„	VO_3(?)	Spur

Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure fehlen. (Gz. **22**. I. 354—71. 30/4.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

E. Laves, *Über den chemischen quantitativen Nachweis der organischen Substanzen im Trinkwasser.* SIEDLER (**92**. I. 823) wies auf einige störende Einflüsse oxydabler anorganischer Substanzen bei der Ausführung der KUBEL'schen Methode zur Bestimmung der organ. Substanzen hin. Chloride wollte SIEDLER durch $AgNO_3$ eliminiert wissen, was Vf. mit Recht tadelt, da Ag_2SO_4 für diesen Zweck besser ist, auch allgemein vorgeschrieben wird. Durch Bromide werden nach Beobachtungen Vfs., entgegen den Angaben SIEDLER's, Chamäleonlsg. schneller reduziert als durch

Chloride, und im allgemeinen sei die schädliche Wirkung der Halogene von der Rk.-Dauer u. Temperatur abhängig. — Nach diesen Berichtigungen der SIEDLER'schen Angaben beschreibt Vf. ausführlich die Bestimmung der organischen Substanzen nach den bekannten anderen Methoden, ohne etwas neues beizubringen. (ApZ. **7**. 269—70.)
HEFELMANN.

Greiner und **Friedrichs**, *Kohlensäurebestimmungsapparat mit automatischem Säurezufluſs.* Vff. haben ihren früheren Apparat zu gleichem Zwecke (**91**. I. 281. 808) derart modifiziert, daſs die Gummiblase wegfällt. Die Flasche *A* (Fig. 12) zur Aufnahme des Carbonats hat konische Form und einen breiten Boden erhalten; das Säuregefäſs *B* ist dasselbe geblieben. *A* und *B* werden mittels eines Gummibändchens zusammengehalten. Zur Einleitung der Operation erwärmt man *A* wenige Sekunden, bis einige Luftblasen ausgetrieben worden sind. Beim Abkühlen steigt dann Säure in *B* zurück u. rinnt in der sackförmigen Verlängerung *b* von *B* zusammen, um von da aus tropfenweise nach *A* abzufliefsen. CO_2 entweicht aus *A* durch die obere Öffnung von *b* und wird von der Säure in *b* getrocknet. Der Vorgang wiederholt sich, so lange der chemische Prozeſs dauert. Um noch sicherer zu sein, daſs die CO_2 alles W. im Apparat zurückläſst, kann man auf die obere Öffnung von *B* noch ein mit Bimsstein und H_2SO_4 beschicktes Röhrchen *C* (Fig. 13) setzen. (ZA. **31**. 187 bis 188. Stützerbach.)

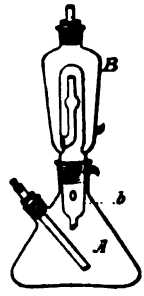


Fig. 12.

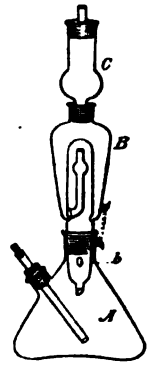


Fig. 13.

HEFELMANN.

Arthur Bornträger, *Saures weinsaures Kalium als Ausgangspunkt für die Acidimetrie und Alkalimetrie.* Das vom Vf. (**92**. I. 409) zur Kontrolle des Titers der Normallaugen empfohlene Kaliumbitartrat kann auch benutzt werden, um rasch ohne vorgänge Darstellung einer Normalsäure Normallauge zu bereiten. (ZAng. 1892. 394 bis 395. 15/5.)
BODLÄNDER.

W. Thörner, *Zur Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl.* Der vom Vf. benutzte App. besteht aus einem Fraktionskolben von ca 300 ccm Inhalt, dessen als Gasableitungsrohr dienendes Ansatzrohr zunächst in einer Länge von 12 cm nach oben, dann abwärts schräg gebogen u. durch einen kurzen Gummischlauch mit einer Zweikugelvorlage verb. ist. Durch den Gummistopfen des Kolbens geht ein Hahntrichterrohr mit seitlichem Ansatzrohr (zum Durchleiten von CO_2) bis zum Boden des Fraktionskolbens. (St. **12**. 527.)
HEFELMANN.

Vincent Edwards, *Bestimmung von Stickstoff.* Die vom Vf. (**92**. S. 56) beschriebene Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs gilt nur, wenn neben ammoniakalischem oder organischem Stickstoff nur Spuren von Nitraten zugegen sind. (ChN. **65**. 265. 31/5.)
BODLÄNDER.

R. Zimmermann, *Genaue Schnellmethode zur Bestimmung des Phosphors in Stahl und Roheisen.* Das Verf. Vfs. ist ein densimetrisches und stellt eine Vereinfachung der Methode von METZ (**91**. I. 895) dar. METZ behielt das POPPER'sche Prinzip bei u. bestimmte den Molybdän-Nd., ohne zu filtrieren, auszuwaschen und zu trocknen, durch 3 Pyknometerwägungen. In der Formel: $X = \frac{S}{S - s}(G - g)$ be-

deutet X das wirkliche Gew. eines Nd., S die D. der Lsg., G das Gew. von Pyknometer + Nd. + Lsg. u. g das Gew. von Pyknometer + Lsg. Die D. des Ammonphosphordodekamolybdats ist nach METZ = 3,252 bei 1,73% P. Gehalt. Vf. hat nun bei seinem Verf. auch eine Lsg. von bekannter D. *(s)* angewendet. Man hat dann nur nötig, das Gew. des mit der Lsg. gefüllten Pyknometers bei verschiedenen Temperaturen für alle vorkommenden Fälle festzustellen, um daraus die Gewichtstabelle für g zu berechnen. Als Lsg. benutzt man eine 1%ig. $NaNO_3$-Lsg. von D. 1,002 (= 5). — Ausführung: 5,0008 g Substanz werden in üblicher Weise in einem hohen Becherglase in HNO_3 (D. 1,20) gel., mit $KMnO_4$ oxydiert, MnO_2 mit HCl oder Oxalsäure reduziert, die klare Lsg. mit NH_4NO_3 versetzt u. dann P durch einen grofsen Überschufs von Molybdänlsg. gefällt. Nachdem man einige Minuten geschüttelt hat, läfst man den Nd. im schief gestellten Becherglas absitzen u. hebert die klare Lsg. nach 15—20 Minuten ab. Nun bringt man den Nd. mit einer HNO_3-Lsg. von 1,002 auf ein gut ziehendes Filter von 6—7 cm Durchmesser, wäscht ihn mit dieser Lsg. aus, spritzt ihn mit dieser Lsg. durch einen kleinen Trichter in das Pyknometer, füllt auf und wägt den App. + Nd. + Lsg. (= G). Aus der Tabelle berechnet man dann g u. zieht dieses von G ab. Die Hälfte von $(G - g)$ ist der gesuchte %-Gehalt der Substanz an P. Resultate stimmen mit der Gewichtsanalyse bis auf $\pm$ 0,001 bis $\pm$ 0,005% überein. — Fehlerquellen. Beim Abhebern geht etwa $^1/_{60}$ des Molybdän-Nd. verloren, entsprechend 0,001% P. Die D. der HNO_3-Lsg., die unter Umständen sich im Laufe der Zeit etwas ändern könnte, verursacht nur aufserordentlich geringe Fehler. Beide Fehlerquellen werden nahezu ausgeglichen durch einen minimalen Si- u. Fe-Gehalt des Mo-Nd. — Bei Stahl dauert die ganze Bestimmung 30—35 Minuten, bei Roheisen, da SiO_2 u. Graphit abzuscheiden sind, 2 Stdn. (St. **12**. 524—27.) HEFELMANN.

W. Schöneis, *Beitrag zur Bestimmung des Aluminiums im Stahl u. s. w.* 5—10 g Bohrspäne des Stahls werden in einer grofsen Pt-Schale mit HNO_3 von D. 1,2 gel., zur Trockne verdampft, der Rückstand vorsichtig über freier Flamme erhitzt und schliefslich geglüht, bis alles N_2O_3 verjagt ist. Die erhaltenen Oxyde werden im Achatmörser fein gerieben, alsdann in einer Ag-Schale mit Al-freiem, festem KOH (von Dr. Marquardt in Bonn) geschm. u. geglüht. Nach dem Erkalten wird die Schm. mit h. W. aufgenommen, filtriert u. ausgewaschen. Das Filtrat wird mit HCl angesäuert u. mit NH_3, wie üblich, Al_2O_3 gefällt. — Bei bas. Martinstahl ist die Al_2O_3 frei von SiO_2, bei saurem Martinstahl, Tiegelstahl und Ferroaluminium ist sie SiO_2-haltig u. mufs mit HF behandelt werden. — Das Verf. soll selbst die Bestimmung von 0,01% Al im Stahl ermöglichen, übrigens auch für die Analyse von Bronze, Kupfer etc. in gleicher Weise brauchbar sein. (St. **12**. 527.) HEFELMANN.

J. Clark, *Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.* (JCh. **61**. 424—31. — C. **92**. I. 965.) ARENDT.

E. Laves, *Über Farbenreaktionen des Furfurols und über eine Modifikation der Weppen'schen Veratrinreaktion.* Ähnlich wie v. UDRANSKY u. MYLIUS den Zucker bei der PETTENKOFER'schen Rk. auf Gallensäuren mit Vorteil durch alkoh. Furfurollsg. ersetzt haben, empfiehlt dies Vf. bei der WEPPEN'schen Veratrinrk. — In einem trockenen Reagensglase werden 3—4 Tropfen einer 1%ig. wss. Furfurollsg. mit ca. 1 ccm. konz. H_2SO_4 gemischt u. hiervon 2—3 Tropfen auf die zu unters. Substanz gebracht, die sich in Porzellanschälchen am Rande der Fl. befinden soll. Bei Ggw. von Veratrin zieht sich von der Substanz aus allmählich ein dunkler Streifen durch die furfurolhaltige Säure, der nach vorn zu dunkelgrün (am Ende gelblichgrün), am Ausgangspunkt aber blau neben blauviolett erscheint. Mischt man jetzt die Fl, so färbt sie sich überall dunkelgrün, und die blaue, schliefslich violette Färbung tritt erst nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen (u. zwar in diesem Falle) ziemlich

haltbar wieder auf. Läfst man obige Rk.-Fl. unangerührt stehen, so bildet sich eine deutliche Differenzierung von Grün, Blau u. Violett aus, u. zwar bleibt das obere Ende des Streifens lange Zeit hindurch grün. Die grüne Farbe ist die Mischfarbe aus Rot u. Gelbgrün der fluoreszierenden Färbung (aus Veratrin u. H_2SO_4) und der blauvioletten Furfurolrk. — Vor der WEPPEN'schen Rk. hat die Probe Vfs. die Vorzüge, dafs erstens die störende Braunfärbung durch Huminsubstanzen vermindert wird, und zweitens die Färbungen schöner und haltbarer auftreten. (PZtg. **37**. 338.)
HEFELMANN.

Otto Hehner, *Über Butter*. Jüngst hatte jemand behauptet, dafs Naturbutter beim Schm. eine kl. Fettschicht lieferte, Kunstbutter und Mischbutter dagegen sehr trübe Fettschichten. Diese Angabe läuft der Erfahrung Vfs. stracks zuwider; denn von 370 Butterproben schmolzen 162 Naturbutterproben klar, 61 Naturbutterproben dagegen trübe, 81 Mischbutterproben klar, 66 dagegen trübe. 214 der 370 Proben, u. zwar 119 Naturbutter- u. 95 Mischbutterproben, waren mit H_3BO_3 oder $Na_2B_4O_7$ konserviert worden. — Aus den Beobachungen Vfs. geht unzweifelhaft hervor, dafs aus der klaren oder trüben Schm. des Fettes irgendwelche sichere Schlüsse auf die Reinheit der Butter nicht gezogen werden können. Gaben doch z. B. Proben mit einem Gehalt von 25—30—40 und selbst von 94% Margarine klare Schmm. (Anl. **17**. 101—2. [Juni.*] London.)
HEFELMANN.

Otto Hehner, *Über die Milchfettbestimmung nach Leffmann u. Beam*. Vf. hat mit dem Originalapp. von LEFFMANN u. BEAM (**92**. I. 967) einige Verss. angestellt, die folgende Resultate ergaben. 3,87% Fett statt 3,89%; 2,54% statt 2,51%; 3,27% statt 3,34%; 3,27% statt 3,32%; 2,45% statt 2,60%; 1,76% statt 1,85%; 3,10% statt 3,18%. Auf Grund dieser vergleichenden Analysen spricht sich Vf. günstig aus über das genannte Verf., das in Verb. mit der Bestimmung von D. u. unter Benutzung der HEHNER-RICHMOND'schen Formel zur Berechnung der Trockensubstanz, innerhalb weniger Minuten zu den gewünschten analytischen Daten führe. (Hierzu mufs bemerkt werden, dafs die Resultate Vfs. den Ansprüchen des deutschen Analytikers nicht genügen. In England indes wird auf eine exakte Angabe des Fettgehaltes der Milch nicht solcher Wert gelegt, sondern es wird dieser fast ausnahmslos nach der HEHNER-RICHMOND'schen Formel aus D. u. Trockensubstanzgehalt berechnet. D. Ref.) Vf. macht noch darauf aufmerksam, dafs der LEFFMANN-BEAM'sche Faktor 0,86 nicht die D. des Milchfettes darstellt, sondern vielmehr rein empirisch ermittelt wurde für das fuselölhaltige Milchfett, das beim Zentrifugieren abgeschieden wird. (Anl. **17**. 102—3. [Juni.] London.)
HEFELMANN.

Alfred H. Allen, *Über den Wassergehalt der Butter*. Die englischen Chemiker sind überein gekommen, als höchsten zulässigen Wassergehalt der Marktbutter den Wert 16% festzulegen u. demgemäfs jede Butter mit höherem Wassergehalt als verfälscht zu beanstanden. Dieser Abmachung zuwider haben die Analytiker des Somerset House, BELL, BANISTER u. LEWIN, öfter 18% Wassergehalt in ihren Gutachten als noch zulässig hingestellt, trotzdem BELL in seinen Schriften selbst einen höheren Wassergehalt als 12% für unnötig und einen höheren Gehalt als 16% für schädlich erklärt hat. Vf. tadelt diese Inkonsequenz BELL's mit scharfen Worten u. verweist auf die 1875er Abmachungen der englischen Analytiker, zufolge deren eine Butter höchstens 20% Nichtfett enthalten soll. (Die Bayerischen Chemiker unterscheiden in dieser Beziehung gute Butter von marktfähiger Butter: gute darf höchstens 15%, marktfähige höchstens 20% Nichtfett enthalten. D. Ref.) Von homogener Butter trocknet Vf. 5 g, von nicht homogener 20—50 g bei 110° im Trockenschrank in einem Becherglas so lange, bis keine Wassertröpfchen am Boden mehr sichtbar sind. (Anl. **17**. 104—7. [Juni.*] London.)
HEFELMANN.

Otto Schweifsinger, *Untersuchungen einiger narkotischer Versuchspflanzen von den Rieselfeldern Berlins.* Die Arbeit des Vfs. bildet einen Beitrag zu der noch nicht endgiltig entschiedenen Frage, ob der Alkaloidgehalt der narkotischen Kräuter durch die Kultivierung niedriger werde.

Bei *Bestimmung des Alkaloidgehaltes von narkotischen Kräutern* verfährt Vf. wie folgt: 10 g des klein geschnittenen Krautes werden in einen Glaskolben gebracht, mit 200 ccm W., dem 1 ccm verd. H_2SO_4 hinzugefügt worden ist, mehrere Stunden (eine Nacht hindurch) digeriert; die geringen Mengen des verdunsteten W. werden ersetzt (wozu das Gesamtgew. auf der Wage festgestellt sein mufs), abgepreſst und das abgepreſste gemessen. Es werden z. B. 180 ccm = 9 g Kraut gewonnen. Diese werden sofort auf dem Wasserbade unter Umrühren bis auf 20 ccm gebracht, in einen Cylinder oder ein Mafskölbchen gegossen und auf 100 ccm mit A. aufgefüllt. Nach dem Absetzen filtriert man, dampft das gemessene Filtrat sofort auf 10 ccm ein, bringt es in einen Schüttelcylinder, versetzt mit 1 ccm NH_3 und mit 40 ccm Chlf.-Ä. (15 ccm Chlf. u. 25 ccm. Ä.) und schüttelt aus, wie Vf. früher beschrieben (**91.** I. 242). Nach dem Verdunsten des Ä. wird mit $^1/_{100}$ Normal-H_2SO_4 und Kochenilletinktur als Indikator titriert. — Nach dieser Methode wurden nachstehende Resultate erhalten:

Herb. aconiti . .	wild	0,585%	Fol. hyoscyam. .	wild	0,085%
„ „ . .	kultiviert	0,602 „	„ „ . .	kultiviert	0,071 „
Fol. belladonna .	wild	0,402 „	„ stramonii . .	wild	0,319 „
„ „ .	kultiviert	0,172 „	„ „ . .	kultiviert	0,255 „

Die als wild aufgeführten Pflanzen repräsentieren Handelsware desselben Jahrganges, die zumeist aus Ungarn stammt.

Im allgemeinen ergiebt sich aus den mitgeteilten Resultaten, dafs der Alkaloidgehalt der auf den Rieselfeldern Berlins kultivierten Kräuter nur wenig geringer ist, als der der wilden. Vf. hält es sogar für wahrscheinlich, dafs die kultivierten Kräuter einen konstanteren Alkaloidgehalt zeigen werden, als die wilden. Eine Ausnahme macht nur Belladonna. Das Aussehen der kultivierten getrockneten Kräuter war in allen Fällen bei weitem besser. Am Schlusse seiner Mitteilung fordert Vf. zu weiteren vergleichenden Unterss. wilder und kultivierter Kräuter mit besonderer Berücksichtigung der Bodenverhältnisse auf. (VDN. 1891. 181. [*Halle] Dresden.) HEFELMANN.

Roux, *Über eine schnelle volumetrische Bestimmung der Peptone im Harn.* Befreit man einen Harn von den Albuminen und den reduzierenden Stoffen, so läfst sich mittels der FEHLING'schen Lsg. in der Fl. das Pepton nachweisen. Die Fl. geht vom tiefen Blau ins Blauviolette über, dann wird sie lila und rosa, um schliefslich grau zu werden. Die Übergänge erfolgen je nach dem Überschufs an FEHLING'scher Lsg. schneller oder langsamer, so dafs man darauf ein volumetrisches Verf. zur Bestimmung der Peptone gründen kann. Als Endpunkt wählt man am besten die purpurrote Färbung; 1 ccm FEHLING'scher Lsg. erfordern 0,40 g vom Pepton, um diese Endreaktion zu geben. (JPCh. [5.] **25.** 544—45. Juni.) PROSKAUER.

William Mansbridge, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der unverseifbaren Substanz in Fetten.* Wie HÖNIG und SPITZ (**91.** I. 244) wendet auch der Vf. zur Extraktion von unverseifbarer Substanz statt Ä. Petroleumäther vom K. 110° F an, weil bei Benutzung desselben sich die Seifenlösung besser von der Lsg. der unverseifbaren Bestandteile abtrennen läfst, weil ferner PÄ. in A. nur wl. ist und deshalb der Anwendung des letzteren zum Auswaschen nichts im Wege steht, und weil wegen des höheren K. stärkere Erwärmung, welche die Seifenlsg. flüssiger macht, anwendbar ist. Bei Unters. von Wollfett mit viel unverseifbarer Substanz bildet sich auch bei Anwendung von PÄ. zwischen der Seifenlsg. und der Lsg. der unverseif-

baren Bestandteile eine aus Seifen hochmolekularer Fettsäuren bestehende Schicht. Zu ihrer Entfernung wird erst die Seifenlsg. abgelassen, dann mit A. gewaschen, der mit PÄ. gesättigt ist, die Waschfl. abgelassen, und darauf werden einige ccm sdd. A. zugegeben, wodurch die unl. Seifen zum Teil gel., zum Teil so aufgeschlossen werden, daſs die eingeschlossene PÄ.-Lsg. freigemacht wird. Die Entfernung des PÄ. aus der Lsg. der unverseifbaren Bestandteile erfolgt über freier Flamme; dies Verf. hat vor der Verdampfung auf dem Wasserbade den Vorzug, daſs die im letzteren Falle wegen der längeren Erwärmung eintretende Verflüchtigung von höher sdd. Mineralölen des Wollfettes vermieden wird. — Eine annähernde Bestimmung der unverseifbaren Substanz erhält man sehr schnell, wenn man das durch eine Mineralsäure nach der Verseifung abgeschiedene Gemisch von Fettsäuren und unverseifbarer Substanz trocknet, wägt, einen aliquoten Teil in A. l. und mit Kalilauge bis zur Neutralisation titriert. (ChN. **65**. 253—55. 27/5.) BODLÄNDER.

Arthur Bornträger, *Über den Einfluſs, welchen die Gegenwart von Bleiessig auf das Ergebnis der Titrierung des Milchzuckers nach Fehling-Soxhlet ausübt.* Bei Ggw. von Bleiessig erfordert ein bestimmtes Volum der FEHLING'schen Lsg. mehr Milchzucker zur völligen Reduktion, als in Abwesenheit des Bleisalzes. Wurden zu 10 ccm FEHLING'scher Lsg., die für sich durch 6,75 ccm 1 %ige Milchzuckerlsg. reduziert werden, 1 ccm einer Bleiessiglsg. von D. 1,250 gefügt, so waren 8,70 ccm Milchzuckerlsg. zur vollständigen Reduktion nötig, bei 0,5 Bleilsg. 7,90 ccm und bei 0,2 7,25 ccm. Sind gröſsere Mengen Bleiessig in der Milchzuckerlsg. enthalten; so muſs man das Blei vor der Titrierung entfernen, und das geschieht am besten durch bei 15° gesättigte Natriumsulfatlsg., von der 4 ccm ausreichend sind, um aus einem Gemisch von 50 ccm W. mit 5 ccm Bleiessig das Blei vollständig auszufällen. Ein Zusatz von 5 ccm überschüssiger Natriumsulfatlsg. zu 10 ccm FEHLING'scher Lsg. ist ohne Einfluſs auf die Titrierung. Überschüssige Natriumcarbonatlsg. erniedrigt die zur Reduktion nötige Menge Milchzuckerlsg. ein wenig, und deshalb ist Natriumcarbonat für die Fällung des Bleies nicht so empfehlenswert. — Neutrales Natriumacetat ist ohne Einfluſs auf die Titrierung. (ZAng. 1892. 293—94. 15/5.) BODLÄNDER.

F. G. Wichmann, *Die quantitative Bestimmung von Rohrzucker, Dextrose und Lävulose in Gemengen.* Zur direkten Bestimmung der drei Körper neben einander müſste ein Mittel gefunden werden, welches Dextrose oder Lävulose vollständig zerstört, während der nicht zerstörte Rohrzucker unverändert zurückbleibt. Ein solches Mittel hat sich aus den bisherigen Untersuchungen des Vfs. nicht ergeben. (**91**. I. 376. 556 und **91**. II. 745. 778.) Zur indirekten Bestimmung der drei Zuckerarten nebeneinander wird aus dem D. der Lsg. die Anzahl der Grade BRIX bestimmt, und diese in 100 dividiert ergiebt die Zahl der Gramme Lsg., die 100 g Trockensubstanz enthalten. Von der Lsg. wird die Drehung und das Reduktionsvermögen festgestellt, dann wird ein anderer Teil der Lsg. invertiert und von neuem das Reduktionsvermögen ermittelt. Aus diesen Daten läſst sich nach Formeln, die vom Vf. mitgeteilt und durch Beispiele erläutert werden, der Gehalt der Lsg. an den drei Zuckerarten feststellen. (Sch. **13**. Nr. 3; NZRb. **28**. 262—67.) BODLÄNDER.

C. Bardy, *Nachweis höherer Alkohole im Branntwein.* Vor dem Vers. überzeugt man sich zunächst, ob der Branntwein an höheren Alkoholen reich oder arm ist. Man bringt 10 ccm A. in eine Röhre mit 100 ccm gesättigtem Salzwasser, schüttelt um und läſst stehen. Das Salzwasser l. entweder die ganze Fl. auf, oder es sammelt sich eine ölige Fl. auf der Oberfläche. Das Verfahren ist in beiden Fällen dasselbe, nur die anzuwendende Menge ist verschieden. Scheidet sich nichts ab, so bringt man 100 ccm in eine gröſsere Flasche mit eingeriebenem Stopfen, die an ihrem unteren Ende einen Glashahn hat, und setzt 450 ccm gesättigtes Salzwasser und dann so viel reines W. zu, als nötig ist, um das ausgeschiedene NaCl wieder zu l.

Endlich bringt man 60—77 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt tüchtig um. Man dekantiert dann nach einigen Minuten den Schwefelkohlenstoff in ein dem ersten ähnliches, aber kleineres Gefäfs (300 ccm) und wiederholt mit dem ersten Gefäfs dieselbe Behandlung ein zweites und drittes Mal. Man hat dann den ganzen Butyl- und Amylalkohol in dem Schwefelkohlenstoff. Zu demselben setzt man dann ca. 2 ccm konz. Schwefelsäure, schüttelt um, läfst absitzen, dekantiert die Säure in einen kleinen Ballon (ca. 125 ccm), wiederholt die Behandlung mit Säure (1 ccm) zwei- bis dreimal und erhitzt dann den Ballon in einem Luftstrom bis zum Verschwinden des Geruches nach Schwefelkohlenstoff auf 50—60°. Alsdann setzt man ein der Schwefelsäure ungefähr gleiches Volum Eisessig zu, setzt ein Kühlrohr auf und erhitzt 4 Stunden im Wasserbade auf 100°. Sobald die Ätherifikation erfolgt ist, setzt man 100 ccm Salzwasser hinzu. Dabei scheidet sich an der Oberfläche eine mehr oder weniger starke Schicht von Essigäthern ab, die man in geeigneter Weise in einem Mefsrohre bei + 15° mifst. Multipliziert man die gefundene Zahl Kubikzentimeter mit 0,8, so erhält man den Gehalt des untersuchten Branntweins an Butyl- und Amylalkohol in Prozenten.

Enthält der Branntwein viel höhere Alkohole, so nimmt man nur 25 ccm davon und 100 ccm Salzwasser. Das weitere Verfahren bleibt dasselbe. Der Schwefelkohlenstoff entzieht dem Branntwein nur den Butyl- und Amylalkohol. Enthält derselbe noch normalen oder Isopropylalkohol, so mufs man denselben in der mit Schwefelkohlenstoff erschöpften Fl. suchen. (Cr. **114**. 1201—4. [23/5.*].) Sachsse.

Technische Chemie.

M. Georgi, *Einrichtungen zur Verhütung der Kohlenstaubexplosionen.* Um das Auftreten von Flammen in Gruben mit einem zu Explosionen geneigten Kohlenstaub zu verhüten, wurden Verss. mit *Roburit* und *Kohlencarbonit* gemacht, die beide die Explosionsgefahr erheblich verringerten, weil sie beim Sprengen nur selten eine Flamme sehen lassen, die, wenn sie auftritt, kleiner ist, als bei Dynamitverwendung. Das Kohlencarbonit ist ein Nitroglycerinsprengstoff, dem so viel Kohlenstoffträger beigemengt sind, dafs bei der Explosion weder freier Sauerstoff, noch Kohlenoxyd, sondern nur Kohlensäure und Wasserdampf entwickelt wird; er stellt sich als das beste flammensichere Sprengmittel für Kohle und weichere Gesteine heraus und wird in den meisten Gruben das Schwarzpulver ersetzen und die gewöhnlichen Dynamite verdrängen; der Preis bei gleicher Leistung ist um das 1,5—4 fache gröfser als der des Schwarzpulvers. Die Anwendung des Sekurits, das aus Nitrobenzol und Ammoniumnitrat besteht, beschränkt sich auf harte verkieselte Kohle oder auf festeres Nebengestein derselben. — Bei Anwendung einer guten Wassersprengung mittels einer Brause vor der Sprengung war es möglich, die Menge des Kohlenstaubes so herabzudrücken, dafs die Verwendung des Schwarzpulvers im Zauckeroder Revier wieder gestattet werden konnte. (Freiberger Jahrbuch 1891. 1; Ö. **40**. 20—22. Zauckerode.) Bodländer.

Ferdinand Fanta, *Die Fabrikation von Sauerstoff.* Zur Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft eignet sich neben dem Bariumsuperoxydverfahren am besten die von Tessié du Motay angegebene Rk. des Natriummanganats mit Wasserdampf, wobei Sauerstoff entwickelt und Mangansuperoxyd und Natronhydrat gebildet wird:

$$Na_2MnO_4 + H_2O = MnO_2 + 2NaHO + O.$$

Dies Gemisch wird beim Leiten von Luft über dasselbe wieder in Natriummanganat und W. übergeführt:

$$MnO_2 + 2NaHO + O = Na_2MnO_4 + H_2O.$$

Die Hauptschwierigkeit für die technische Anwendung dieses Verf. lag darin, ein unschmelzbares Gemisch von Mangansuperoxyd und Ätznatron zu erhalten. Dem Vf. gelang es, eine haltbare M. darzustellen, indem er gepulvertes Natriummanganat mit soviel einer 5—10%igen Natronlauge anrührte, bis ein dicker Brei entstand. — Dieser wird zuerst bei mäfsiger Temperatur entwässert, dann auf Weifsglut erhitzt, und es entsteht so eine körnige, schwammige, unschmelzbare M., die W. nur schwer aufnimmt und leicht wieder abgiebt. Eine zweite Schwierigkeit für das Verf. lag darin, dafs durch feuchte Luft die M. nicht vollständig oxydiert werden kann, weil der Wasserdampf die entgegengesetzte Rk. einleitet. Es wurde daher von dem Vf. mit gutem Erfolge getrocknete und stark erhitzte Luft zur Oxydation angewandt. Zur Reduktion diente überhitzter Wasserdampf, wodurch die Kondensation von W. in den Retorten verhindert und die Entstehung von Dampf bei der Oxydation vermieden wurde. Auch wird durch die höhere Temperatur des Dampfes dessen Zers. unter Entwickelung von Sauerstoff erleichtert. — Der Vf. beschreibt eine von ihm errichtete Versuchsanlage in allen Einzelheiten; die Temperatur der M. während des Prozesses beträgt nur 600—800° F., und es ist dadurch ermöglicht eiserne Röhren für das Verf. anzuwenden. (JSI. **11**. 312—19. Manchester Sektion. [8/4.*].) Bodl.

C. F. Budenberg und **W. E. Heys**, *Über einige Gefahren bei der Anwendung stark komprimierter Gase.* Starke komprimierte Gase werden gewöhnlich in Stahlcylindern aufbewahrt, die mit einem Ventil, einem Reducirventil und einem Manometerrohr versehen sind. Zwischen den Ventilen befindet sich ein Luftraum, und wenn in diesen das komprimierte Gas eintritt, so bewirkt es eine plötzliche Druckerhöhung, verbunden mit starker Erwärmung, durch die eine Explosion hervorgerufen wird. Man verhindert die Gefahr, indem man den Zwischenraum mit einer porösen M. füllt. Eine fernere Gefahr liegt darin, dafs die Röhren oft mit Öldruckapparaten geprüft werden; eine kleine Menge von Öl, welche in der Armatur zurückbleibt, explodiert, wenn sie mit Sauerstoff von 80 Atmosphären Druck vermischt wird, mit sehr grofser Heftigkeit infolge der Temperaturerhöhung und der Entstehung von Wasserdampf und CO_2. (JSI. **11**. 319—20. Manchester Sektion. [8/4.*].) Bodl.

H. N. Warren, *Technische Methode zur Umwandlung von Antimonglanz in das gelbe Sulfid.* Natürlicher Antimonglanz ist in HCl etwas leichter l. als das gefällte Antimontrisulfid, und darauf begründet der Vf. eine technische Methode, indem er Antimonit mit HCl erhitzt und den entweichenden H_2S zur Fällung einer vorher auf demselben Wege erhaltenen und filtrierten Lg. von Antimonchlorür benutzt. Die wieder gewonnene HCl dient zur Auflösung neuer Mengen Antimonit, der H_2S, der dabei entweicht, wird wieder zur Fällung des Antimons benutzt u. s. f. (ChN. **65**. 232. Liverpool. 13/5.) Bodländer.

A. Kayser, *Einiges über den sauren Bessemerprozefs.* Der Vf. hat auf dem Flufseisenwerk in Bilbao Untersuchungen darüber angestellt, durch welche Beschaffenheit des eingebrachten Roheisens die Böden der Bessemerbirne am meisten leiden. Aus den zahlreichen Analysen folgert der Vf., dafs nicht der Gehalt des Roheisens an Si und Mn, sondern derjenige an Ca und weniger stark der an Mg auf die Böden einen verderblichen Einfluſs hat. Das Roheisen enthält bis 0,5% Ca, u. der Vf. hält es nicht für unmöglich, dafs dasselbe ebenso wie das Mg im metallischen Zustande im Eisen enthalten ist; Mg findet sich oft in gröfseren Mengen im Roheisen, als ihm nach der Zusammensetzung der Schlacke zukommt, und dies spricht dagegen, den Ca- u. Mg-Gehalt auf eingeschlossene Schlacke zurückzuführen. (Ö. **40**. 255—58. 28/5.) Bodländer.

Friedrich Toldt, *Hochofenschlacken.* Um für die Praxis des Eisenhüttenmanns einen möglichst einfachen Anhalt in betreff der Zuschläge zur Hochofenbeschickung

zu geben, hat der Vf. auf grund eigener Erfahrung und der Angaben der Litteratur namentlich von A. J. Rossi: „The Calculation of Blast-Furnace Slags", eine Tabelle aufgestellt, aus der die Beschaffenheit der Schlacke und des Roheisens im Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Schlacke zu ersehen ist.

	1	2	3	4	5	6
Chemische Bezeichnung:	Acid $RO.2SiO_2$ Disilikat $H_2Si_2O_5$	Sesquiacid $2RO.3SiO_2$ Trisilikat $H_4Si_3O_8$	Neutral $RO.SiO_2$ Monosilikat H_2SiO_3	Sesquibasisch $3RO.2SiO_2$ Disilikat $H_6Si_2O_7$	Bibasisch $2RO.SiO_2$ Monosilikat H_4SiO_4	Tribasisch $3RO.SiO_2$ Monosilikat H_6SiO_5
Sauerstoffverhältnis: O d. SiO_2 zu O der Base	4 : 1	3 : 1	2 : 1	4 : 3	1 : 1	2 : 3
Zusammensetzung:	SiO_2 68,19 CaO 31,81	61,65 38,35	51,72 48,28	41,66 58,34	34,88 65,12	26,30 73,70
Sättigungsgrad:	1 CaO sättigt 2,143 1 SiO_2 sättigt 0,466	1,607 0,622	1,071 0,932	0,714 1,400	0,535 1,866	0,357 SiO_2 2,829 CaO
Leichtflüssigkeitsgrad	flüssig	mittelmäfs. flüssig	sehr flüssig	weniger flüssig als 3	flüssig	weniger flüssig als 5
Roheisenmarke .	tiefgrau	lichtgrau bis halbiert	weifs bis halbiert	halbiert bis lichtgrau	tiefgrau Giefserei-roheisen	stark graphitisch

Der Vf. nimmt an, dafs die Beschaffenheit der Schlacke u. des Roheisens nicht beeinflufst wird, wenn CaO durch äquivalente Mengen anderer Basen ersetzt wird. Auch Al_2O_3 wirkt immer nur als Base, nie als Säure. Für die Umrechnung der einzelnen Basen in die äquivalenten Mengen CaO giebt der Vf. eine Tabelle. (In dieser Tabelle hat sich ein entstellender Druckfehler eingeschlichen, indem 1 Fe_2O_3 äquivalent 0,050 CaO gesetzt wird, während 1,050 gemeint ist. Ref.)

Die Berechnung ergiebt sich, indem alle Basen auf CaO umgerechnet werden u. festgestellt wird, wie viel von der in der Heizstoffasche und dem Erz enthaltenen SiO_2 durch die Basen zur Herstellung der gewünschten Schlacke, resp. des gewünschten Roheisens gebunden wird. Die Menge der ungebunden bleibenden SiO_2 erfordert Basen aus dem basischen Zuschlag (Kalkstein), bei welchem von den auf CaO umgerechneten Basen erst so viel abgezogen werden mufs, als die SiO_2 im Zuschlag zur Bildung der gewünschten Schlacke erfordert. Der Rest, die freien Basen, mufs mit der freien SiO_2 des Erzkohlegemisches in dem erforderten Verhältnis gemischt werden. Enthält z. B. ein Erzkohlegemisch, aus welchem das Silikat 5 erzeugt werden soll, 14,143 kg freie SiO_2 auf eine Erztonne, so erfordern diese 26,390 kg CaO; wenn eine Tonne des Zuschlags 47,274 kg freies CaO enthält, so werden für eine Tonne Erz 26,39/47,274 = 0,5582 Tonne Zuschlag nötig sein. Der Vf. giebt eine gröfsere Anzahl im einzelnen durchgeführter Berechnungen der erforderten Menge Zuschlag für Erze u. Heizstoffe von bestimmter Zus. zur Erzeugung bestimmter Schlacken. (Ö. **40**. 15—20. u. 30—35. 9/1.) BODLÄNDER.

John Pattinson und **H. S. Pattinson**, *Notiz über die Herstellung von Proben von silberreichem Blei für das Probieren.* Man schneidet mit einer Kreissäge in die Bleiblöcke an verschiedenen Stellen ein, sammelt die Bleisägespäne, schm. sie und gieſst aus der Schmelze Probestücke von genügender Gröfse. Auf den Gewichtsver-

lust durch Verflüchtigung während des Schmelzens muſs Rücksicht genommen und dabei auch die Menge des Öls in Rechnung gezogen werden, welche von der Benetzung der Säge den Spänen anhaften. (JSI. **11**. 321—22. Newcastle Section. [7/4.*].) BODLÄNDER.

Max Barth, *Erläuterungen zur Weinstatistik für Deutschland.* (I—IV. Jahrgänge 1886—90.) (Vergl. **92**. I. 107.) Im Auftrage der deutschen Weinstatistikkommission giebt Vf. einen Überblick über die in den Jahren 1886—90 gewonnenen Resultate der weinstatistischen Arbeiten. In einer tabellarischen Übersicht sind die Maximal-, Minimal- und Durchschnittsbefunde an den wichtigeren Bestandteilen für naturreine Moste u. Weine jedes Weinbaugebietes und Jahrganges zusammengestellt, und daraus ist zuletzt die mittlere Zus. der Weine und Moste für die Jahrgänge 1886—90 berechnet, welche in folgender Tabelle (S. 140) wiedergegeben ist. Innerhalb der Weinbaugebiete wurde auf eine Trennung in verschiedene typische Lagen verzichtet.

Unter Extraktrest ist hier der säure- und zuckerfreie Extrakt zu verstehen. (Für das Gebiet Rheinpfalz hat Vf. Durchschnittswerte wegen ungenügend groſser Zahl von Weinanalysen nicht abgeleitet, wohl aber für die Gebiete Schlesien und Sachsen, bei denen nur einige wenige Analysen vorliegen. Den für letztgenannte Gebiete berechneten Werten dürfte daher wohl allgemeine Bedeutung abzusprechen sein. D. Ref.)

Allgemeine Charakteristik der deutschen Weine. Der Einfluſs der Witterungsverhältnisse jedes Jahrganges auf die Güte des Weines ist ziemlich gleichmäſsig für alle Weinbaugebiete gewesen. Nach der Qualität geordnet, ergiebt sich nachstehende Reihenfolge: 1884 (bester Jahrgang), 1886, 1887, 1889, 1890, 1885, 1888. Wie die Witterungsverhältnisse so beeinfluſst auch die Rebsorte in allen Gebieten die Qualität ziemlich gleichmäſsig; die kräftigsten Weiſsweine liefert: der Riesling, Traminer, Ruländer; die geringsten der Elbling; mittelstarke der Sylvaner, Ortlieber, Gutedel. Die kräftigsten Rotweine giebt der Burgunder, die geringsten der meist nicht genügend vollreife Trollinger, mittlere Rotweine liefert der St. Laurent, Portugieser und Gamey.

Extrakt und Extraktrest. Die untersten Grenzen des Extraktes waren in Rheinhessen 1,66%, im Rheingau 2,03%, im Mosel- und Saargebiet 1,97, in Baden 1,45% (1885er Elbling vom Bodensee), in Württemberg 1,48% (1886er Trollinger), in Unterfranken 1,73%, im Elsaſs 1,53 u. in Lothringen 1,57%. Nennt man „Körper" des Weines dessen neutrale Extraktbestandteile (säurefreier Extraktrest), so ergiebt sich, daſs der Riesling die körperreichsten, der Elbling die körperärmsten Weiſsweine liefert, der Burgunder die körperreichsten, der Trollinger die körperärmsten Rotweine. — Die *Mostuntersuchungen* haben ergeben, daſs die Trockensubstanzgehalte in 100 Raumteilen des filtrierten Mostes aus der D. des letzteren ziemlich genau den in der W. SCHULZE'schen Tabelle für 100 Gewichtsteile Bier angegebenen Trockensubstanzgehalten entsprechen. Unter Berücksichtigung dieser Thatsache u. der Bestimmung der Säure- und Öchslegrade hat Vf. aus dem statistischen Materiale der Mostunterss. folgende allgemeine Schlüsse gezogen: 1. Die Moste der Gutedel-, Ortlieber-, Elbling-, Portugieser- u. Trollingertrauben von 50—80° ÖCHSLE haben ca. 2—2,2% Nichtzucker, davon 0,7—1,2% neutrale Körper, diejenigen derselben Traubensorte von 80—90° ÖCHSLE zeigen 2,2—2,7% Nichtzucker, davon 1,2—1,7% Neutralkörper. — 2. Die Moste der Sylvaner-, Ruländer-, Traminer-, St. Laurent- und Burgundertrauben von 60—85° ÖCHSLE haben 2,5—3% Nichtzucker, davon 1,5—2,2% Neutralkörper; diejenigen der Ruländer-, Traminer- u. Burgundertrauben von 85—110° ÖCHSLE haben 3—3,5% Nichtzucker, davon 2,2—3% Neutralkörper. — 3. Die Moste der Rieslingtrauben von 70—85° ÖCHSLE zeigen 3—3,5% Nichtzucker, davon 2—2,7% Neutral-

Durchschnittliche Zus. der Moste und Weine Deutschlands von 1886—90.

	D.	Freie Säure	Zucker	A.	Extrakt	Asche	P_2O_4	Extraktrest	Glycerin	A.: Glycerin
I. *Rheinhessen.*										
Moste	1,073	0,91	—	—	—	—	—	—	—	—
Weifsweine	—	0,75	—	8,03	2,296	0,219	0,035	1,55	0,644	100:8,05
II. *Rhein- u. Maingau.*										
Moste	1,076	0,98	15,88	—	—	—	—	—	—	—
Weifsweine	—	0,81	—	8,15	2,80	1,193	0,041	1,99	0,81	100:9,79
III. *Mosel-, Ahr- und Saargebiet.*										
Moste	1,071	0,94	14,68	—	—	—	—	—	—	—
Weifsweine	—	0,67	—	7,66	2,21	0,215	0,043	1,54	—	—
Rotweine	—	0,63	—	9,67	2,57	0,260	0,054	1,94	—	—
IV. *Baden.*										
Weifsweine	—	0,71	—	6,70	2,07	0,21	—	1,36	0,63	100:9,7
Rotweine	—	0,67	—	7,67	2,53	0,28	—	1,79	0,63	100:8,2
V. *Württemberg.*										
Moste 1887—90 . . .	—	1,08	14,82	—	—	—	—	—	—	—
Weifsweine 1884—87.	—	0,64	—	6,82	1,91	0,22	0,034	1,27	0,76	100:11,2
Rotweine 1884—90 . .	—	0,63	—	6,61	2,03	0,24	0,042	1,44	0,67	100:10,6
VI. *Unterfranken.*										
Moste 1887—90 . . .	1,078	0,92	15,6	—	—	—	—	—	—	—
Weine 1887—90 . . .	—	0,76	—	7,46	2,32	0,20	0,037	1,55	—	100:8,81
VII. *Schlesien.*										
Moste 1886—87 . . .	1,069	0,93	15,2	—	-	—	—	—	—	—
VIII. *Sachsen.*										
Moste 1890	1,078	0,88	—	—	—	—	—	—	—	—
Weine 1887—90 . . .	—	0,80	—	7,90	2,71	0,27	0,048	1,91	0,687	100:8,70
IX. *Elsafs.*										
Moste 1887—90 . . .	1,075	1,20	—	—	—	—	—	—	—	—
Weifsweine 1884—90 .	—	0,69	—	7,15	2,01	0,21	0,029	1,33	0,60	100:8,30
Rotweine 1889—90 . .	—	0,69	—	7,88	2,53	0,23	0,020	1,83	0,74	100:9,60
X. *Lothringen.*										
Weifsweine 1884—87 .	—	0,76	—	7,35	1,98	0,18	0,025	1,22	0,63	100:8,7
Rotweine 1884—87 . .	—	0,60	—	7,00	2,11	0,24	0,016	1,51	0,59	100:8,52

körper; diejenigen der Rieslingtrauben von 85—110° Öchsle enthalten 3,5—4% Nichtzucker, davon 2,7—3,5% Neutralkörper.

Extraktrest. Derselbe betrug für *Weifsweine* durchschnittlich: Rheinhessen (vornehmlich Sylvaner, Ruländer, Elbling, Riesling) 1,55%; Rheingau u. Maingau (vornehmlich Riesling, Sylvaner, wenig Elbling) 1,99%; Rheinpfalz (vorherrschend Traminer, Riesling, Sylvaner) 2,07%; Mosel-, Ahr- u. Saargebiet (vorzugsweise Riesling) 1,54%; Baden (vorherrschend Gutedel, Elbling, Ruländer, Traminer) 1,36%; Württemberg (weifsgekelterte Trollinger, Burgunder, Elbling, Sylvaner) 1,27%; Unterfranken (zumeist Sylvaner, Riesling, Elbling) 1,55%; Elsafs (zumeist Ortlieber, Elbling, Gutedel, Ruländer, auch Riesling) 1,33%. Für *Rotweine* wurde der Extraktrest beobachtet zu: Rheinhessen (Frühburgunder, Portugieser) 2,10%; Ahrgebiet (Frühburgunder) 1,94%;

Baden (Burgunder, blauer Sylvaner) 1,79%; Württemberg (Trollinger, Limberger, Burgunder) 1,44%; Elsafs (Burgunder, St. Laurent, Portugieser) 1,83%; Lothringer (Burgunder, Gamey) 1,51%.

Weingeist. Rheinhessen und der Rheingau liefern die stärksten Weine, zumeist auf sonnigen, steinigen Thonschiefer- und Lehmböden, Mosel und Saar auf Glimmerschieferböden, die Rheinpfalz im unteren Gebirge auf Lehm- u. steinigen Sandböden, Baden auf verwitterten Granit- und Basaltböden; Württemberg auf Keupermergel, Unterfranken auf Muschelkalk, Elsafs-Lothringen auf Granit-Buntsandstein- u. Kalkböden. Rotweine aus Burgunder auf Kalkböden sind blasser als auf Sandstein- und Granitböden. Feine Qualitätsweine wurden auf besonders K_2O-reichen Böden erzeugt. — Das *Verhältnis von Weingeist zu Glycerin* bewegt sich unter normalen Verhältnissen zwischen 100 : 7 und 100 : 14.

Mineralbestandteile. Durchschnittsgehalt 0,2%, in einzelnen Fällen nur 0,12% und 0,13%. Der *P_2O_5-Gehalt* betrug durchschnittlich 0,02—0,04%; um so mehr P_2O_5 wurde gefunden, je besser die Traube, und je vollreifer sie geerntet wurde. Rotweine zeigten wegen der längeren Berührung des Saftes mit Trestern und Kernen durchschnittlich mehr P_2O_5 als Weifsweine. — *Verhältnis von Mosten zu Jungweinen.* Bei Rheingauer, vornehmlich Rieslingweinen, ergab sich als Norm, dafs der A.-Gehalt in Gewichtsprozenten gleich dem 10. Teile der ÖCHSLE'schen Grade ist, in denen die D. des Mostes ausgedrückt wird. Für Moste von 8—10‰ Säure vermindert sich die Säure bei der ersten Gärung um 2‰, für saurere Moste meist stärker, für mildere geringer. — Beim *Lagern* erleiden die Weine normal eine Verminderung an A., Extrakt und Säure. Der A.-Verlust zwischen dem ersten und zweiten Abstich beträgt gewöhnlich 0,2—0,3%, selten mehr als 0,5%. Die Säureabnahme betrug höchstens 0,28% innerhalb dieses Zeitraumes, die Extraktabnahme nur 0,15% (bei 1888er Steinwein). — Am Schlusse seiner Arbeit behandelt Vf. noch den Einfluſs von *Weinkrankheiten* auf die Zus. des Weines ohne direkte Anlehnung an die Weinstatistik. (ZA. **31**. 129—57. Rufach im Elsafs.) HEFELMANN.

D. C. Forti, *Beiträge zur Kenntnis der Weinhefe.* Vf. hat von den Hefen aus Nebiolo-, Barbera-, Asti- u. Conegliano-Weine Reinkulturen hergestellt, die er näher beschreibt. Die Heferasse *Nebiolo* erzeugte nach 6tägiger Gärung 5,2 Vol.-Proz. A. — *Barbera* lieferte zwei Heferassen. Die eine derselben zeigt elliptische Zellen von sehr verschiedener Gröfse, erzeugt in einer 100 Saccharose, 20 Pepton, 25 Monokaliumphosphat, 8 $MgSO_4$ in 1000 Teilen W. enthaltenden Lsg. A. und H_2S. Das Dest. der Fl. hat sehr feinen Geruch. — Der *Asti*-Wein enthielt ebenfalls zwei Hefen, während aus Wein von Conegliano nur eine Hefe isoliert wurde.

Verss., welche mit einem Moste ausgeführt wurden, der in 100 g 19,77% Extrakt (16,64% Zucker, 0,92% Säure) enthielt, ergaben nach Einsaat Weine mit folgenden Eigenschaften.

	Nebiolo	Asti (1 Rasse)	Barbera (1 Rasse)
D. des Weines	1,0084	1,0062	1,0017
D. des Extraktes	1,0217	1,0171	1,0144
Scheinbares Extrakt	2,100	1,55	0,425
Wirkliches Extrakt	5,425	4,275	3,600
Alkohol	8,12	7,84	8,16

Die von der Hefe getrennten Weine waren im Geschmack verschieden u. lieferten äufserst lieblich riechende Destillate von unterschiedlichem Charakter. (Allgem. Weinz. 1891. Nr. 110; VNa. **6**. 485—87.) PROSKAUER.

E. Prior, *Über ein neues Verfahren zur Karamelisierung durchfeuchteten Malzes.* Unter gleichzeitiger ausführlicher Erwähnung der verschiedenen in derselben Richtung bereits gemachten Beobachtungen und der angewendeten Verff. zur Erzeugung eines karamelisierten und nicht wie gewöhnlich gebrannten Farbmalzes ist Vf. der Ansicht, daſs es sich bei der Erzeugung von Karamelmalz nicht um eine Art Dämpfung handle. Die Bildung des Karamels erfolgt aus der löslichen Stärke, den Dextrinen und Zuckerarten durch eine nicht viel über dem Siedepunkte des W. liegende Temperatur in Ggw. von viel W. Die Verss., die Karamelisierung des feuchten Malzes mit gespannten Wasserdämpfen in einem geschlossenen Apparat zu erreichen, gaben das Resultat, daſs bei 1—1½ Atmosphäre ein karamelisiertes Malz identisch mit den im Handel vorkommenden Prodd. resultierte. Dieses Verfahren für die Fabrikation von Karamelmalz empfohlen. (Bayr. Brauer-Journ. **1**. 742; VNa. **6**. 491.)
PROSKAUER.

Ed. Ehrmann, *Fortschritte in der Industrie der Farbstoffe im Jahre 1891.* (Forts. zu **92**. I. 973.) Von den *Akridinderivaten* werden das Akridingelb und das Akridinorange besprochen. Von den *Indulinen* haben eine industrielle Anwendung erfahren das Azokarmin oder Rosazin, die Rosinduline, das Naphtylblau, das Naphtylviolett, das p-Phenylenblau, das Toluylenblau und das Indophenin, von den Azofarbstoffen die Azofuchsine, das Azoviolett, die Chromotrope, die Diamantfarben, das Indoin und eine Reihe substantiver Farbstoffe. Auſser diesen und den Rohstoffen zur Bereitung von Farbstoffen dieser Gruppen werden besprochen das Oxydationsprodukt von monosulfoniertem Amido-α-naphtol, das Nitrazingelb, das Flavazol und der Minghite. (Msc. [4.] **6**. 417—34.) BODLÄNDER.

Neue industriell *dargestellte Farbstoffe.* Es wird die Formel u. das Färbungsvermögen der folgenden Farbstoffe angegeben: I. *Nitrosoderivate:* Gambin Y, Gambin R, Essaein. II. *Derivate des Triphenylmethans und des Diphenylmethans:* Formylviolett, Hydroleïn, Cyanin B, Aurotin, Violamin. III. *Axine, Oxazine, Safranine:* Metaphenylenblau, festes, neutrales Violett, Azurin, Capriblau, Nilblau N N, Dauphinblau, Methylenblau N. IV. *Akridinderivate:* Akridingelb, Akridinorange. V. *Induline:* p-Phenylenblau, Toluylenblau, Naphtylblau. VI. *Azofarben:* Azofuchsin B, Azofuchsin I, Chromotrope, Lederbraun, Baumwollbordeaux, Indoin, Diamantgelb G, Diamantgelb R, Benzoëorange, Kongoorange, festes Diaminrot, Diaminviolett, Diaminschwarz R, Diaminschwarz B, Toluylenbraun, hessisches Braun, Kresotingelb, Toluylenorange G, Baumwollrot, direktes Rot, direktes Gelb, Benzolgrau, Stilbenrot, Baumwollbraun, Kongorubin, Oriolgelb, Nitrazingelb. (Msc. [4.] **6**. 435—42.) BODLÄNDER.

Audra, *Der p-Amidophenolentwickler.* Die Schwerlöslichkeit des p-Amidophenols in W. und Na_2SO_3-Lsg. ist oft als Nachteil dieses ungemein energischen Entwicklers empfunden worden. Bei 12° l. sich nur 3—4 g p-Amidophenol oder dessen salzsaures Salz in 15%ig. Na_2SO_3-Lsg. Durch Zusatz von wenigen Tropfen 10%ig. KOH- oder K_2CO_3-Lsg. wird indes die Löslichkeit beider Körper auf etwa das Doppelte gesteigert. Bei Zeitaufnahmen verwendet Vf. obengenannte 0,4%ige p-Amidophenollsg. und setzt beim Entwickeln dann zu je 100 Tln. 2—10 Tle. konz. K_2CO_3-Lsg. Mit sehr wenig K_2CO_3 erhält man kräftige Negative, mit mehr K_2CO_3 dagegen weichere und mehr harmonische Negative und transparentere Schwärzen. Dabei hat der Entwickler den Vorteil, daſs er 3—4 Platten hintereinander hervorzurufen erlaubt, falls nicht zu viel K_2CO_3 angewendet worden war. CHARDON erhielt einen haltbaren fertigen Entwickler wie folgt: 1000 Tle. W., 200 Tle. Na_2SO_3, 80 Tle. K_2CO_3; der noch warmen Lsg. werden dann noch 5 Tle. p-Amidophenol zugesetzt. Die Vorschrift ist übrigens sehr dehnbar. Ähnliche Mannigfaltigkeit der Töne erzielt

man nur noch mit Pyrogallol. 3—4-mal verd., eignet sich der Entwickler auch für Positive auf AgBr-Papier. (PhotA. **33**. 148—51.) HEFELMANN.

R. Haack, *Zur „Festmachung" und „Verseifung" des Erdöls.* Im Anschlusse an die Abhandlung von DONATH (**92**. I. 896) über diesen Gegenstand teilt der Vf. mit, dafs das ursprüngliche Patent von RAYMAECKERS und Co. (**90**. I. 557) darauf beruhte, dafs bei langer Behandlung eines Mineralöldestillates mit H_2SO_4 unter Zutritt von Luft ein Prod. entstand, welches beim Mischen mit Natronlauge eine längere Zeit beständige Emulsion gab. Man glaubte, das Problem der vollständigen Verseifung des Mineralöls gelöst zu haben; in Wirklichkeit hatte sich aber nur eine sehr geringe Menge Naphten zu einer Säure oxydiert, welche mit Alkalien und Mineralöl Emulsionen bildet, die den Schein einer Lsg. erwecken. Dem Vf. gelang es aber, durch atmosphärischen Sauerstoff „unter Zuhilfenahme Sauerstoff entwickelnder Reagenzien" bis zu 60% oxydierte Naphtene zu erhalten, und dieses Verfahren ist Gegenstand eines auf RAYMAECKERS und des Vfs. Namen lautenden Patentes. Eine praktische Ausführung des Verfahrens ist erschwert, weil die vegetabilischen und animalischen Seifenmaterialien zur Zeit sehr billig sind. Der Vf. hofft, die Oxydation der Naphtene vollständig machen zu können. (ChZ. **16**. 694. 18/5.) BODLÄNDER.

Ed. Donath, *Zur Festmachung und Verseifung des Erdöles.* Auf die unter diesem Titel (**92**. I. 896) veröffentlichte Mitteilung hin sind von HAACK (vorstehendes Referat) schätzenswerte Angaben gemacht worden, welche zwei der vom Vf. aufgestellten Behauptungen bestätigen, dafs nämlich selbst die mit gröfseren Mengen von Fettsäuren oder leicht verseifbaren Fetten hergestellten Mineralseifen im W. unl. sind, und dafs, falls eine Darst. von verseifbaren Säuren aus dem Erdöl wirklich gelungen sei, dieselbe wahrscheinlich in der Oxydation der Naphtene bestehe. (ChZ. **16**. 795. 8/6.) PROSKAUER.

Oscar Guttmann, *Die Gefahren bei der Erzeugung der Explosivstoffe.* (D. **284**. 80. und 162—67. — C. **92**. I. 837.) BODLÄNDER.

Charles A. Fawsitt, *Die Vulkanisation von Kautschuk durch trockene Hitze mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung eines verbesserten Vulkanisiermittels.* Für das Vulkanisieren von wasserdichten Stoffen war bis vor kurzem der kalte Prozefs hauptsächlich in Anwendung, der darin besteht, dafs der auf das Gewebe gebrachte Kautschuk der Einw. einer Lsg. von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff ausgesetzt wurde. Diese Methode ist jetzt fast vollständig verlassen, weil dabei sehr oft Gewebe verdarben, ohne dafs eine Ursache hierfür sicher erkannt werden konnte; ferner übte der CS_2 einen schädlichen Einfluſs auf die Gesundheit der Arbeiter aus, drittens hielten sich die Stoffe in wärmeren Klimaten nicht gut, namentlich bei Einw. intensiven Sonnenlichtes, und endlich war es nicht möglich, Surrogate für Kautschuk anzuwenden. Der jetzt übliche Prozefs besteht darin, den Kautschuk mit etwas Schwefel und anderen Stoffen zu vermischen, ihn dann auf das Gewebe aufzutragen und dieses einer trockenen Hitze auszusetzen. Es verdarben dabei weniger Stoffe, dieselben halten heifse Klimate besser aus, und die Anwendung von Surrogaten ist ermöglicht. Ein Übelstand bei diesem Prozefs ist, dafs der Schwefel efflorescziert, dafs die Heizvorrichtungen grofsen Raum beanspruchen, dafs die Kosten des Vulkanisierens, wenn man von der Anwendung der Surrogate absieht, gröfser sind, u. dafs es nicht möglich ist, einen durchsichtigen Überzug auf dem Gewebe herzustellen. Dem Vf. ist es gelungen, namentlich den letzteren Nachteil des h. Verf. dadurch zu überwinden, dafs auf das Gewebe ein Gemisch von Kautschuk mit 4% einer patentierten M. aufgetragen wird. Man erhitzt zwei Stunden und davon 50 Minuten auf 240° F. Der Gummiüberzug ist durchsichtig und weicher, als bei anderen Prozessen, und die niedrige Temperatur, welcher das Gewebe nur kurze Zeit ausgesetzt ist, verringert

die Gefahr, daſs der Stoff leidet. Das Vulkanisiermittel besteht aus dem Jodid eines Schwermetalles, vorzugsweise Antimonjodid, dem etwas Schwefel beigemengt ist. Die Anwesenheit von Eisenchlorid in dem Gewebe ist schädlich. Über die Dauerhaftigkeit giebt die kurze Zeit von 15 Monaten, während welcher das Verf. praktisch verwertet wird, noch keinen sicheren Aufschluſs. Verss., in denen auf verschiedene Weise imprägnierte Stoffe hohen Temperaturen ausgesetzt wurden, sprechen zu Gunsten des neuen Verf. Die geringe Preiserhöhung bei Benutzung desselben wird durch die Schonung der Stoffe aufgehoben. (JSI. **11**. 332—36. Glasgow and Scottish Sektion. Glasgow. [5/4.*].) BODLÄNDER.

Patente.

J. Kempner, Görlitz, *Erzeugung von Milchglas.* In dem Glassatze wird das Natron ganz oder teilweise durch äquivalente Mengen Kali oder Bleioxyd ersetzt, oder aber dem Glassatze werden etwa 5% Thonerde in Gestalt irgend einer Thonerdeverbindung zugesetzt, oder es wird Borsäure, eventuell eine ihrer Verbindungen zugesetzt. Das auf solche Weise bereitete Milchglas läſst sich aus dem Hafen vollständig ausarbeiten, wird nicht steif, bleibt vielmehr bis zu Ende bildsam, läſst sich also blasen und zeigt in den fertig gestellten Stücken keine auffällige Sprödigkeit. (Pbl. **13**. 387. DRP. 61 777. 19/1. 90.)

L. Rohrmann, Krauschwitz bei Muskau i. Schl., *Erzeugung hochprozentiger Essigsäure.* Die unreine rohe Essigsäure wird in Dampfform in einen LUNGE-ROHRMANN'schen Plattenturm, der mit einem Wärmeschutzmantel umhüllt ist, geleitet. Unter Vermeidung der Abkühlung kommen die Dämpfe im Gegenstrom mit Wasser entziehenden und oxydierend auf das Empyreuma der Säure einwirkenden Mitteln in innige Berührung. Als solche dienen Schwefelsäure, Chlorcalcium oder Chromsäure. Die auf solche Weise gereinigte Essigsäure wird alsdann in einer gewöhnlichen Kühlschlange kondensiert. (Pbl. **13**. 357. DRP. 61 754. 26/7. 91.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Farbstoffen aus der Indigoreihe.* Wird in dem Verfahren des Hauptpatents das dort angewendete Phenylglykokoll durch m-Xylylglykokoll ersetzt, so gelangt man in ganz analoger Weise zu einem Farbstoff der Indigoreihe. Derselbe stellt wahrscheinlich ein Homologes des gewöhnlichen Indigos dar. Er krystallisiert aus heiſsem Anilin in langen feinen Nadeln und unterscheidet sich im allgemeinen charakteristisch von dem gewöhnlichen Indigo durch seine gröſsere Löslichkeit, z. B. in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig etc. Die Lösungen in heiſsem Paraffin und in rauchender Schwefelsäure sind zum Unterschied von gewöhnlichem Indigo violettblau, bezw. gelbbraun gefärbt. Die Ausfärbungen besitzen eine grünere Nuance, als die mit Indigoküpe erzeugten. (Pbl. **13**. 336. DRP. 61 711. 28/10. 90. — II. Zus. Pat. zu 54 626. 6/5. 90.; C. **91**. I. 560. u. I. Zus. Pat. zu 58 276; C. **91**. II. 920.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Farbstoffen der Indigoreihe.* In derselben Weise, wie nach dem Verfahren des Hauptpatents aus Phenylglykokoll ein Farbstoff der Indigoreihe erhalten wird, entsteht auch aus Äthyl-o-tolylglykokoll ein indigoartiges Produkt, wenn dasselbe mit Alkalien verschmolzen und darauf der Oxydation unterworfen wird. Der so erhaltene dunkelblaue, in Wasser und Alkohol unlösliche Farbstoff läſst sich Sulfurieren in wasserlösliche Form überführen; es kann dies durch Erwärmen mit konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure geschehen. Aus dem mit Eiswasser verdünnten Sulfurierungsgemisch wird der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt. Das Äthyl-o-tolylglykokoll kann durch Äthylieren von o-Tolylglykokoll oder durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Monoäthyl-o-toluidin dargestellt werden. (Pbl. **13**. 336. DRP. 61 712. 30/12. 90. — III. Zus. Pat. zu 54 626. 6/5. 90.; C. **91**. I. 560. u. II. Zus. Pat. zu 61 711; vorstehend.)

Schluſs der Redaktion: den 5. Juli 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. No. 4. 27. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. H. Perkin, *Die magnetische Drehung von Verbindungen, welche Acetyl enthalten oder Ketonderivate sind.* Acetessigester zeigt ein magnetisches Drehungsvermögen und nach den Unters. von BRÜHL ein Brechungsvermögen, welche dafür sprechen, daſs die Verb. ein Keton ist. Von ähnlichen Verbb. haben Brenztraubensäure, Lävulinsäure und Acetondicarbonsäureäthyläther ebenfalls eine magnetische Drehung, nach welcher ihnen eine Ketonkonstitution zukommt. Acetylaceton hat eine sehr hohe magnetische Drehung, so daſs es für eine ungesättigte oder Hydroxylverb. angesehen werden muſs. Die Drehung des Methylacetylacetons steht zwischen der für ein Keton oder eine Hydroxylverb. berechneten. Beim Erhitzen kommt die Drehung bei beiden Körpern näher der einer Ketonverb., so daſs man annehmen muſs, daſs die Ketonkonstitution bei höherer Temperatur stabiler ist. Die Unters. des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens dieser Verbb. bei höheren Temperaturen bestätigte diesen Schluſs. — Der β-Amidocrotonsäureäthyläther hat ein sehr hohes magnetisches Drehungsvermögen und ist demnach eine ungesättigte Verb., was auch aus seinem Lichtbrechungs- und -zerstreuungsvermögen folgt. (LChS. [19/5.*]; ChN. 65. 284—85.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der Farbe. II. Die Konstitution gefärbter Nitroverbindungen.* In der früheren Abhandlung (**88**. 538) war gezeigt worden, daſs bei den Azofarbstoffen, den Rosanilinen, dem Methylenblau etc. die Farbe durch eine chinonartige Struktur bedingt ist. Dieses Gesetz hat sich bei der Prüfung an den gut unters. organischen Farbstoffen so gut bewährt, daſs jede Formel einer gefärbten Verb., die sich nicht auf einen chinonartigen Typus zurückführen läſst, als zweifelhaft bezeichnet werden muſs. Unter chinonartigen Verbb. müssen auch solche vom Typus des Benzils verstanden werden; bei den Verbb. mit geschlossenen Ketten ist es wesentlich, daſs wenigstens eins von den chinonartigen Kohlenstoffatomen mit einem zweiwertigen Radikal verknüpft ist, und daſs der Ring selbst ungesättigt ist. Die Ggw. von zwei o- oder p-Carbonylgruppen in einem gesättigten Ring bedingt nicht Färbung des Körpers.

Die *Nitroverbindungen* scheinen von dem Gesetz ausgeschlossen werden zu müssen. Da indessen nicht alle Nitroverbb. gefärbt sind, ist die Nitrogruppe keine Bedingung der Färbung. Ein Vergleich von o- mit p-Nitrophenol zeigt, daſs nur das erstere gefärbt ist, und zwar intensiv gelb; es ist sehr flüchtig und unl. in W. p-Nitrophenol dagegen ist farblos, verflüchtigt sich nicht mit Wasserdampf und ist ll. in W. Der Unterschied scheint dem Vf. so groſs zu sein, daſs er nicht allein auf Stellungsisomerie zurückgeführt werden kann. Die aus o- und p-Nitrophenol dargestellten Methoxynitrobenzole sind beide farblos und stimmen in allen Eigenschaften so nahe überein, wie dies bei Stellungsisomeren meist der Fall ist. Besonders bemerkenswert ist, daſs beide mit Wasserdampf flüchtig sind. Der Vf. glaubt, daſs die beiden Nitrophenole verschiedene Struktur besitzen, und daſs das o-Nitrophenol eine chinonartige Formel besitzt, indem ein Wasserstoffatom von der Hydroxylgruppe an die Nitrogruppe geht und sie in die zweiwertige Gruppe NO_2H verwandelt; das o-Nitrophenol müſste dann als *Chinon-o-nitroxim* bezeichnet werden. p-Nitrophenol giebt, wiewohl es

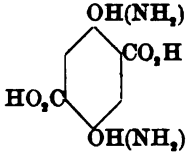
selbst farblos ist, gefärbte Metallderivate, bei deren Bildung ein ähnlicher Stellungswechsel angenommen werden muſs, wie beim o-Nitrophenol.

Da nur p- und o-Verbb. chinonartige Formeln besitzen können, müſsten m-Nitroderivate farblos sein. In Wirklichkeit hat aber m-Nitranilin eine intensiv gelbe Farbe, und diese Schwierigkeit kann nur durch die Annahme gehoben werden, daſs m-Nitranilin keine einheitliche Substanz ist, oder daſs seine Struktur nicht die eines Amidonitrobenzols ist. Es ist dem Vf. nicht gelungen, das m-Nitranilin durch Reinigung farblos zu erhalten; dasselbe giebt aber ein farbloses Benzoat, und deshalb scheint es dem Vf., daſs ihm eine andere Struktur, als die bisher angenommene zukommen muſs.

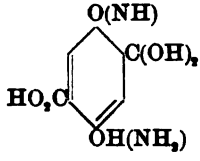
Wenn man die Möglichkeit zuläſst, daſs beim o- und p-Nitrophenol ein Wasserstoff- oder Metallatom auf die Nitrogruppe unter Bildung von Nitroximen übertragen wird, wird man eine ähnliche Umlagerung auch in anderen Fällen annehmen können, z. B. bei den primären Nitroparaffinen, deren Eigenschaften in mancher Hinsicht diejenigen von Nitroximen sind. Auch würden z. B. die sauren Eigenschaften des Benzylcyanids am besten erklärt werden können, wenn man bei ihm die Gruppierung $C_6H_5.CH:C:NH$ als möglich annimmt, und man würde von der Notwendigkeit befreit sein, anderen KW-stoffatomen als dem Acetylenwasserstoff die Eigenschaft zuzuschreiben, daſs sie durch Metalle ersetzt werden können.

III. *Farbe als ein Beweis isodynamischer Umlagerung; die Existenz von isodynamischen Säuren.* Wenn die oben entwickelten Ansichten richtig sind, müssen viele farbige Substanzen andere Formeln erhalten, und es muſs die Annahme äquivalenter oder isodynamischer Formeln für manche Verbb. gemacht werden. So erscheint es dem Vf. unmöglich, daſs die unter dem Namen p-Dihydroxyterephtalsäure und Dihydroxypyromellithsäure und die entsprechenden Diamidosäuren die durch diesen Namen ausgedrückte Struktur I haben, sondern es ist wahrscheinlicher, daſs sie chinonartige Verbb. der Formel II sind. Die Struktur solcher Verbb. läſst sich durch rein chemische Methoden schwer bestimmen, wegen der Leichtigkeit, mit welcher eine Umlagerung stattfindet. Dies tritt besonders bei den Äthyläthern der Diamidoterephtal- und Pyromellithsäuren hervor, welche beide rot gefärbt sind, aber mit Säuren farblose Salze bilden. Der Zutritt von HCl genügt also schon, um die chromophore Gruppe $C(NH).C(OH)(OC_2H_5)$ in die farblose $C(NH_2HCl).CO_2C_2H_5$ umzuwandeln.

I



II



Wenn man für die gefärbten Verbb. die Existenz von Säuren annimmt, die nicht reine Carboxyle, sondern Carbhydrilsäuren sind, so wird eine ähnliche Möglichkeit auch für farblose Verbb. zugelassen werden können, und vielleicht werden manche als raumisomer angesehene Verbb. diesen Charakter verlieren. Wenn das farblose o-Nitromethoxybenzol im geschmolzenen Zustande gelb ist, so ist dies vielleicht durch eine beim Erhitzen eintretende isodynamische Umlagerung bewirkt. Die geringe Intensität der Färbung mancher Stoffe ist vielleicht dadurch bedingt, daſs beide isodynamische Formen, die farblose und die gefärbte, zugegen sind, die letztere aber in geringer Menge. In solcher Weise kann man es vielleicht erklären, daſs Derivate einer gefärbten Substanz oft so verschiedene Farbintensität besitzen, wie z. B. von den substituierten Nitrophenolen das Silberderivat oft eine viel tiefere Färbung hat, als das Kaliumderivat, und die Metallderivate von Joddi-o-nitrophenol hochrot, die der entsprechenden Chlorverbb. hellrot sind. (LChS. [12/5.*]; ChN. 65. 285—86.) Bodländ.

G. Hinrichs, *Aufstellung der Fundamentalformeln zur Berechnung des maximalen Trägheitsmomentes.* Von der Meinung ausgehend, dafs die Moleküle org. Verbb. um bestimmte Axen rotieren, sucht Vf., ihre Trägheitsmomente zu berechnen; die diesbezüglichen Rechnungen gestatten keinen kurzen Auszug (vgl. auch **92.** I. 771). (Cr. **114.** 1064—66. [9/5.*].) NERNST.

G. Hinrichs, *Mechanische Bestimmung der Siedepunkte endsubstituierter Verbindungen.* Mit Hilfe der früher (s. o.) entwickelten allgemeinen Formeln wird das maximale Trägheitsmoment endsubstituierter Praffine vom Molekulargewicht M abgeleitet und daraus die durch die Substitution erzeugte Siedepunktsänderung t zu:

$$t = k \frac{M u}{n (M + u)}$$

berechnet; darin bedeutet n die Zahl der C-Atome, u das Atomgewicht des substituierten Elementes, und k eine Konstante, die für die Jodide den Wert 12,93 und für die Bromide den Wert 12,00 annimmt. Folgende Zahlen werden als Beleg angeführt:

	Jodide:			*Bromide:*		
n =	4	5	6	4	5	6
t ber. =	128,3	118,4	109,9	100,1	90,5	82,4
t beob. =	129	117,5	109	99	91	?

(Cr. **114.** 1113—15. [16/5.*].) NERNST.

Lothar Meyer, *Über den sogenannten osmotischen Druck.* Vf. tadelt einerseits aufs neue die Bezeichnung „osmotisch" für den von einem gelösten Stoff gegen eine halbdurchlässige Wand ausgeübten Druck u. bleibt im übrigen auf dem Standpunkte stehen, „er müsse davor warnen, dafs ein Druck, welcher unzweifelhaft durch Eindringen von W. erzeugt werde, als ein Druck gasförmigen Zuckers angesehen werde." (W. **46.** 167—68. Tübingen.) NERNST.

A. Handl und **R. Pribram**, *Über die Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution.* Gegenüber GARTENMEISTER (**91.** I. 305) halten Vff. an der Brauchbarkeit der von ihnen eingeführten „spezifischen Zähigkeit" (prozentisches Verhältnis der Zähigkeit des betreffenden Stoffes zur Zähigkeit des W. bei 0°), weil es keine Schwierigkeit bietet, die in obigem Mafse ausgedrückten Zahlen auf absolutes Mafs zu reduzieren. — Die beiden von GARTENMEISTER aufgestellten Sätze: „Die Zähigkeit von Verbb., in denen Cl, Br, J gegen einander ausgetauscht sind, ist dem Molekulargewicht proportional", und „in homologen Reihen ist die Zähigkeit dem Quadrat des Molekulargewichts proportional" sind nicht miteinander verträglich. Die über die Zähigkeit der Ester von den Vff. früher gefundenen Resultate können trotz einiger Ausnahmen als Regel aufrecht erhalten werden; freilich lehrt die Erfahrung, dafs man mit Aufstellung allgemeiner Regeln bei der Zähigkeit ganz besonders vorsichtig verfahren mufs. (ZP. **9.** 529—39. 7/6. [März.] Czernowitz.) NERNST.

Max Planck, *Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand.* Vf. giebt zu, dafs seine Deduktionen nur für ganz verdünnte Lsgg. gültig seien, und dafs sich nichts darüber sagen läfst, ob das Gültigkeitsbereich überhaupt in einem der Beobachtung zugänglichen Gebiete liege (vgl. ARRHENIUS **92.** I. 947). (ZP. **9.** 636—37. 7/6. Berlin.) NERNST.

de Forcrand, *Bildungswärme der Natriumverbindungen des Resorcins und Hydrochinons.* Diese Verbb. wurden wie gewöhnlich durch Auflösen des Metalls in der alkoh. Lsg. des Phenols und Verjagen des A., alle Operationen in einer H-Atmosphäre, erhalten. Aus seinen Resultaten leitet Vf. ab:

$C_{12}H_6O_4$ fest + Na fest = HGas + $C_{12}H_5NaO_4$ fest { Resorcin . . +38,70 Cal. / Hydrochinon +39,15 „

$C_{12}H_6O_4$ fest + $NaHO_2$ = H_2O_2 + $C_{12}H_5NaO_4$ fest { Resorcin . . + 6,83 „ / Hydrochinon + 7,28 „

C_{12} fest + H_6Gas + Na fest + O_4Gas =
festes Mononatriumhydrochinon . . . . + 125,25 Cal.

(Cr. **114**. 1370—73. [7/6.*].) SACHSSE.

G. Massol, *Thermische Untersuchung der zweibasischen organischen Säuren.* In einer früheren Arbeit (**91**. II. 10) hat Vf. nachgewiesen, daſs die in der Oxalsäurereihe bei der Bildung fester Salze entwickelte Wärme mit der Erhebung des Molekulargewichts sich vermindert. Vf. hat diese Verminderung der gegenseitigen Einw. der beiden Säuregruppen zugeschrieben, die sich um so mehr in der normalen Reihe von einander entfernen, je mehr die Zahl der C-Atome steigt. Um diese Erklärung zu stützen, hat Vf. einige nicht normale Säuren derselben Reihe untersucht, und zwar Methylmalonsäure (Isobernsteinsäure) und Methylbernsteinsäure (gewöhnliche Brenzweinsäure). Die thermischen Konstanten, die Vf. bestimmte, erlaubten die Berechnung der folgenden Bildungswärmen: *Methylmalonsäure:*

$C_4H_6O_4$ fest + KOH fest = $C_4H_5O_4K$ fest + H_2O fest. . . . +28,16 Cal.
$C_4H_5O_4K$ fest + KOH fest = $C_4H_4O_4K_2$ fest + H_2O fest. . . +20,76 „
$C_4H_6O_4$ fest + 2KOH fest = $C_4H_4O_4K_2$ fest + $2H_2O$ fest . . +49,12 „
$C_4H_6O_4$ fest + 2NaOH fest = $C_4H_4O_4Na_2$ fest + $2H_2O$ fest . +40,50 „

Methylbernsteinsäure:

$C_5H_8O_4$ fest + KOH fest = $C_5H_7O_4K$ fest + H_2O fest. . . . +24,85 Cal.
$C_5H_7O_4K$ fest + KOH fest = $C_5H_6O_4K_2$ fest + H_2O fest. . . +20,33 „
$C_5H_8O_4$ fest + 2KOH fest = $C_5H_6O_4K_2$ fest + $2H_2O$ fest . . +45,18 „

Vergleicht man diese Zahlen mit den entsprechenden für Malonsäure und Bernsteinsäure, so ergiebt sich: 1. daſs die Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure mehr Wärme entwickelt, als die isomere Bernsteinsäure, und daſs sie sich der Malonsäure nähert. 2. Daſs die Methylbernsteinsäure oder gewöhnliche Brenzweinsäure ebensoviel Wärme wie die Bernsteinsäure entwickelt. 3. Diese Thatsachen scheinen sich daraus zu erklären, daſs bei diesen Säuren, je zwei und zwei genommen, die Entfernung der beiden CO_2H-Gruppen dieselbe ist:

Malonsäure	Methylmalonsäure	Bernsteinsäure	Methylbernsteinsäure
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H
CH_2	$CH.CH_3$	CH_2	$CH.CH_3$
CO_2H	CO_2H	CH_2	CH_2
		CO_2H	CO_2H.

(Cr. **114**. 1373—74. [7/6.*].) SACHSSE.

Julius Thomsen, *Zur Thermochemie des Hydrazins und des Hydroxylamins.* Gegenüber BACH (**92**. I. 876) weist Vf. darauf hin, daſs die von ihm zur Bestimmung der Bildungswärme des Hydroxylamins benutzte Methode (Oxydation durch $AgNO_3$ in ammoniakalischer Lsg.) durchaus zuverlässig sei und nicht im Widerspruch mit dem aus der Verbrennungswärme erhaltenen Werte stehe, wie BACH angenommen hat; Vf. fand 24400, während BERTHELOT nach der Verbrennungsmethode neuerdings 23800 Cal. erhielt; die von BERTHELOT früher angegebene Zahl (18400) war fehler-

haft. — Dafs beim Hydroxylamin die Silbermethode abweichende Werte lieferte, ist möglicherweise auf störende Nebenreaktionen (z. B. Bildung von Ammoniumnitrit) zurückzuführen. (ZP. **9**. 633—35. 7/6. [April.] Kopenhagen.) NERNST.

Anorganische Chemie.

Richard Löwenherz, *Zur Kenntnis der Überschwefelsäure.* BERTHELOT beschrieb 1878 zuerst das Anhydrid S_2O_7, das von MENDELEJEFF als ein Hyperoxyd, entspr. BaO_2 u. H_2O_2 betrachtet wurde, da beständige Salze der Säure HSO_4 noch nicht dargestellt worden waren; MORITZ TRAUBE hielt die Verb. S_2O_7 BERTHELOT's für einen Körper SO_4, den er Sulfurylholoxyd benannte. MARSHALL endlich gelang es kürzlich (**91**. II. 840), beständige überschwefelsaure Salze darzustellen; aus dem Leitungsvermögen des K-Persulfats leitete er die Formel KSO_4 für dieses Salz ab. Wäre diese Formel zutreffend, so müfste entweder K divalent, S oder die Verb. ungesättigt, oder endlich S ungradwertig sein. Die Formel $K_2S_2O_8$ hatte von vornherein gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich. Die RAOULT'sche Methode der Molekülgewichtsbestimmung sollte entscheiden. Vf. stellte das K-Persulfat durch Elektrolyse des $KHSO_4$ dar und erhielt es in schönen, 1 cm langen Krystallen, die in trocknem Zustande beständig waren. Beim Glühen des Salzes bleibt K_2SO_4 zurück; beim Versetzen mit $FeSO_4$ zers. es sich wie folgt: $K_2S_2O_8 = K_2SO_4 + SO_3 + O$. Der Überschufs an $FeSO_4$ wurde durch $KMnO_4$ zurückgemessen. Das Salz erwies sich als absolut rein. Aus der Molekülgewichtsbestimmung nach RAOULT mit 1 g in 100 g W. berechnete sich das Molekülgewicht 104; $K_2S_2O_8$ verlangt 270, KSO_4 135. Ähnlich wie K_2SO_4 in wss. Lsg. in die 3 Ionen: K, K u. SO_4 zerfällt, kann $K_2S_2O_8$ in die Ionen: K, K u. S_2O_8 zerfallen, so dafs bei vollständiger Dissociation das Molekülgewicht 270 : 3 = 90 sein würde. Da jedoch bei genannter Konzentration die Dissociation keine vollständige ist, so mufs der Wert zwischen 270 u. 90 liegen, wenn die Verb. der Formel $K_2S_2O_8$ entsprechen soll, was thatsächlich der Fall ist. KSO_4 würde in 2 Ionen: K und SO_4 zerfallen und bei vollständiger Dissociation den Wert 67,5, bei unvollständiger einen Wert zwischen 135 und 67,5 liefern, wie es z. B. der gefundene Wert 104 ist. Der VANT' HOFF'sche Faktor i, der sich für $K_2S_2O_8$ zu (270 : 104) = 2,60, für KSO_4 zu (135 : 104) = 1,30 berechnet, wurde vom Vf. für $K_2S_2O_8$ (n = 3) zu 2,30 (d. h. $11^1/_2$% Abweichung), für KSO_4 (n = 2) zu 1,65 (d. h. Abweichung 27%) aus der Leitfähigkeit für die Konz. 1 g in 100 g W. u. den von MARSHALL für μ_∞ = 140,7 angegebenen Werte ermittelt. Die Formel $K_2S_2O_8$ war aus diesem Grunde wahrscheinlicher gemacht; weiterhin wurde diese aber noch gestützt durch die gleichen Bestimmungen und Berechnungen für die Konz. 1,5 g in 100 g W., bei denen sich für $K_2S_2O_8$, n = 3, i zu 2,24, statt 2,39 (d. h. 7% Abweichung) gegenüber für KSO_4, n = 2, i zu 1,62, statt 1,19 (d. h. 36% Abweichung) berechnet. — Höhere Konzz. waren nicht anwendbar, da 100 g W. bei 0° nur 1,7 g K-Persulfat l. — Dem K-Persulfat kommt daher die Formel $K_2S_2O_8$ zu und den Persulfaten wahrscheinlich die Zus. $R_2S_2O_8$. — BERTHELOT kam jüngst (**92**. I. 773) zu demselben Resultate wie Vf. (ChZ. **16**. 838—39.) HEFELMANN.

Salazar und **Newmann**, *Aufbewahrung des Schwefelwasserstoffwassers.* Vff. finden, dafs die Lagg. von H_2S sich um so besser halten, je weniger die Luft auf sie einwirken kann; die Oxydation des gelösten H_2S ist am Lichte stärker, als in der Dunkelheit. Zur Aufbewahrung ist es besser, den H_2S in dem Gemisch von LEPAGE (gleiche Volume W. und Glycerin) zu l. als in W. (BPar. [3]. **7**. 334—36. 5/6.) SACHSSE.

A. Tschirch, *Über das Jodtrichlorid.* JCl_3, das in der chirurgischen u. ophtalmologischen Praxis jetzt immer mehr angewendet wird, hat Vf. im Verein mit E. TAFEL chemisch und bakteriologisch unters. Die Ergebnisse waren folgende:

1. JCl_3 zerfällt bei Ggw. von W. in JCl, HCl und HJO_3. — 2. Da HJO_3 u. HCl nur sehr geringe antiseptische Wirkung besitzt, so ist JCl als der wirksame Bestandteil der wss. JCl_3-Lsg. anzusehen. — 3. Das zu antiseptischen Zwecken benutzte JCl_3 braucht wegen seiner leichten Zers. nicht chemisch rein zu sein, sondern darf JCl enthalten. — 4. Das reine JCl_3 und das Handelsprodukt wirkten in gleichem Maſse antiseptisch vernichtend auf Staphylococcus citreus und Milzbrandsporen. — 5. Wss. JCl_3-Lsg. enthält kein freies Cl, wirkt also nicht durch abgespaltenes Cl antiseptisch. — 6. JCl_3, bezw. JCl wirkt so stark antiseptisch, daſs es in $^1/_{2000}$ Verd. Milzbrandsporen binnen 2 Minuten tötet. — 7. Reines, durch Erhitzen von J im trockenen Cl-Strom und Sublimieren des Prod. im Cl-Strom erhaltenes JCl_3 ist orangegelb, hält sich unzers. jedoch nur im geschlossenen Rohr, während es an der Luft, besonders in warmer und feuchter, leicht zerfließt unter Bildung von braunem JCl. (SchwW. **30**. 229—30. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

F. von Lepel, *Die Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Funken.* Läſst man Funken hochgespannter Elektrizität durch feuchte Luft schlagen, so erhält man verschiedene Stickstoffverbb.; primär entsteht dabei Stickoxyd. Da der Funken die von ihm gebildeten Prodd. wieder zerstört, so erhält man bei längerer und wiederholter Einw. der Funken auf dasselbe Luftquantum relativ weniger Ausbeute an Stickstoffverbb. als bei kürzerer Einw. Unter Benutzung dieser und einer Reihe anderer Beobachtungen über die Mengenverhältnisse der gebildeten Stickstoffverbb. ergab es sich, daſs das Maximum an Stickoxyden erhalten wird, wenn man ein Luftgemenge unter Druck dem Funken aussetzt und es dann in einen hinreichend groſsen Absorptionsraum führt, in welchem es mit fein verteilter Alkalilsg. in häufige und andauernde Berührung kommt. Um gute Ausbeuten zu erhalten, muſs man die von groſsen Maschinen gelieferten Elektrizitätsmengen auf viele KLEIST'sche Flaschen verteilen, und diese Verteilung erfolgt dadurch, daſs man eine Reihe von Flaschen mit Spitzen versieht und sie in einiger Entfernung von der Maschine aufstellt. — Die bisher erhaltene Ausbeute an Stickoxyden schwankte zwischen 5 und 10% des benutzten Luftquantums. Der Vf. glaubt, daſs die künstliche Darst. von Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft mit Hilfe elektrischer Entladungen sich technisch wird durchführen lassen. (W. **46**. 319—22; Wieck bei Gützkow, Neuvorpommern. 6/4.) BODLÄNDER.

G. Lunge und **L. Marchlewski**, *Über den Einfluſs der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht der Salpetersäure.* Im Anschluſs an ihre früheren Unterss. über diesen Gegenstand (**92**. I. 270) haben Vff. eine Anzahl von stärkeren Säuren von sehr verschiedenem N_2O_4-Gehalt, sowie eine schwächere „grüne" Säure untersucht. Auch hierbei konnte ein allgemeines Gesetz über den Einfluſs von N_2O_4 auf D. der HNO_3 nicht gefunden werden. Vermutlich liegt der Grund der Unregelmäſsigkeiten einmal in der bei der Mischung von HNO_3, W. und N_2O_4 eintretenden Kontraktion, ein andermal, bei den schwächeren Säuren, in einer partiellen Spaltung von $N_2O_4 + H_2O$ in HNO_2 und HNO_3. Bei Ermittelung des Gehaltes an wirklicher HNO_3 ist also stets alkalimetrisch die Gesamtsäure u. ferner N_2O_4 oxydimetrisch durch $KMnO_4$ zu bestimmen und letzterer Wert von ersterem abzuziehen. Zum Abwägen der Säure dient die Kugelhahnpipette LUNGE's (**91**. I. 857). — Vff. erwähnen noch die Beobachtung LANG's, nach der man auch Fll. mit über 0,5% N_2O_4 unter Anwendung von Methylorange als Indikator titrieren kann, wenn man dieses entweder erst gegen Ende der Titration zusetzt oder nach dem Ausbleichen der Farbe einen neuen Tropfen davon zugiebt. Der Umschlag erfolgt dann stets, wenn alles N_2O_4 in $NaNO_2$ verwandelt ist. (ZAng. 1892. 330—31. 1/6. Zürich.) HEFELMANN.

A. Besson, *Zersetzung des ammoniakalischen Phosphorpentachlorids durch Wärme.* Vf. hat vor einiger Zeit (**91**. I. 253) die Verb. $PCl_5.8NH_3$ beschrieben. Erhitzt man

dieselbe langsam, so tritt NH_3-Verlust ein, und bei fortgesetztem Erhitzen bei ungefähr 5 cm Druck sublimieren bei 175—200° Krystalle von der Zus. PCl_2N. Dieselben schm. bei 106°. Ähnliche Krystalle hat bereits GLADSTONE erhalten, die indes mit der Verb. des Vf. polymer zu sein scheinen, denn sie schm. erst bei 210° und haben nach der Dampfdichte die Zus. $(PCl_2N)_3$. Nachdem zwischen 175—200° das *Chlornitrid*, PCl_2N, sublimiert ist, sublimiert bei weiterem Erhitzen unter vermindertem Drucke über 200° Chlorammonium, als Rückstand bleibt zuletzt das *Phospham*, PN_2H, ein fester, weifser Körper, der beim Glühen N und H verliert. (Cr. **114**. 1264—67. [30/5.].) SACHSSE.

H. L. Wells, H. L. Wheeler und **S. L. Penfield**, *Über die Rubidium- und Kaliumtrihaloide, nebst deren Krystallographie.* In ähnlicher Weise wie die Cäsiumtrihaloide werden auch die entsprechenden Rubidium- und Kaliumverbb. derzustellen versucht. Es wurden, mit Ausnahme der dem Körper $CsBrJ_2$ analogen, alle den Cs-Verbb. entsprechenden Rb.-Verbb. erhalten; von Kaliumverbb. dagegen nur die Körper $KJ.J_2$, KBr.BrJ, KCl.ClJ. Die Axenverhältnisse der neu dargestellten, meist rhombischen Verbb. sind denen der entsprechenden Cs-Verbb. sehr ähnlich, auch bei den beiden Kaliverbb., die nicht rhombisch, sondern monoklin krystallisieren. Es wurden untersucht:

	a : b : c		a : b : c
$RbJ.J_2$ . . .	0,6858 : 1 : 1,1234	RbCl.ClJ . . .	0,7341 : 1 : 1,1963
$KJ.J_2$	0,7065 : 1 :	KCl.ClJ . . .	0,7335 : 1 : 1,2204
monoklin α = 86° 47,5′		monoklin α = 83° 20′	
RbBr.BrJ . .	0,7130 : 1 : 1,1640	$RbBr.Br_2$ . . .	0,6952 : 1 : 1,1139
KBr.BrJ . . .	0,7158 : 1 : 1,1691	$RbCl.ClBr_2$ . .	0,70 : 1 : 1,1269
RbCl.BrJ . . .	0,7271 : 1 : 1,1745	RbCl.ClBr . .	0,7146 : 1 : 1,1430

Die Darstellung erfolgte durch Auflösung der normalen Salze mit der notwendigen Menge des Halogens in der Wärme und Krystallisation durch Abkühlung. Die Farbe der Rb- und K-Verbb. ist der der Cs-Trihaloide sehr ähnlich. Die Beständigkeit ist bei den Verbb. des Kaliums geringer, als bei denen des Rubidiums, bei diesen geringer, als bei denen des Cäsiums. F. im geschlossenen Rohre sinkt in jeder Reihe vom Cs über Rb zu K. In W. sind die Kaliumtrihaloide am leichtesten, die Cäsiumtrihaloide am schwersten l. In A. sind die vier Rb u. J enthaltenden Verbb. ohne Zers. l.; die übrigen und sämtliche Kaliumverbb. zers. sich in A. Die Rubidiumsalze bilden leicht ausgezeichnete grofse Krystalle. — Das Fehlen von Di- und Tetrahaloiden der Alkalien macht die Annahme von REMSEN wahrscheinlich, dafs die verbindenden Halogenmoleküle durch Doppelbindungen zusammengehalten sind. Aufser den Trihaloiden haben die Vff. auch Pentahaloide erhalten, die später beschrieben werden sollen. Die früher gemachte Annahme, dafs die beständigsten Trihaloide diejenigen sind, in welchen die verbindende Gruppe aus zwei gleichen Atomen besteht, wird durch die Betrachtung der dargestellten und der nicht existenzfähigen Rb- und K-Trihaloide bestätigt. (Sil. [3.] **43**. 475—87. Sheffield Scientific School. März.) BODL.

L. Barthe, *Strontiumphosphate.* 1. *Neutrales Phosphat*, $Sr_3P_2O_8$. Man mischt eine ammoniakalische Lsg. von Na-Phosphat mit einer ebensolchen Lsg. von krystallisiertem Chlorstrontium (90 g Phosphat und 100 g Chlorstrontium). 2. *Distrontiumphosphat*, $Sr_2H_2P_2O_8$. Man fällt eine schwach angesäuerte Lsg. von 70 g krystallisiertem Chlorstrontium mit einer ebenfalls sehr schwach angesäuerten Lsg. von 100 g Natriumphosphat bei einer Temperatur, die 50° nicht übersteigt. Das Diphosphat ist zunächst gelatinös und wird nach einigen Stunden körnig, krystallinisch. Durch Glühen geht es in Pyrophosphat $Sr_2P_2O_7$ über. 3. *Monostrontiumphosphat*, $SrH_4P_2O_8$. $2H_2O$. Man mischt gleiche Volume zehntelnormaler Lsgg. von Phosphorsäure und

krystallisiertem Strontian, $SrO.10H_2O$. Es fällt zunächst Distrontiumphosphat aus, das abfiltriert wird, bringt man dasselbe in gewissen Verhältnissen mit Phosphorsäure zusammen, so erhält man das Monophosphat. (Cr. **114**. 1267—69. [30/5.*].) SACHSSE.

Br. Lachowicz, *Über die Dissociation der Ferriphosphate durch Wasser und Salzlösungen.* Dem orthophosphorsauren Eisenoxyd wird meist die Formel $FePO_4$ zugeschrieben; es gelingt aber nur gelegentlich, einen Körper von dieser Zus. durch Behandlung von Eisenchlorid mit Natriumphosphat darzustellen. Bei geringer Veränderung der Versuchsbedingungen werden Präparate mit mehr oder weniger Phosphorsäure erhalten, und die Ursache liegt darin, daſs Ferriphosphat, welches in W. fast unl. ist, durch dasselbe unter Abscheidung von Eisenoxyd zers. wird, während P_2O_5 in Lsg. gebracht wird. Ggw. von Phosphorsäure oder Eisenoxyd im Überschuſs scheint die Zers. zu begrenzen, die von neuem auftritt, wenn das Präparat mit frischem W. ausgewaschen wird. Von den untersuchten Salzlsgg. lösen die alkalisch reagierenden Carbonate und Acetate mehr Phosphorsäure, als die neutralen. Die Sulfate der Alkalien verstärken die lösende Wirkung des W. in schwacher, aber merklicher Weise, die Chloride setzen sie ein wenig herab. Dinatriumphosphat verstärkt die Zers. des Ferriphosphats, Kalilauge, NH_3 und Kalkwasser entziehen dem Phosphat groſse Mengen Phosphorsäure. Eisenchlorid zers. das Ferriphosphat, aber nicht, indem es Phosphorsäure, sondern indem es Eisenoxyd l. Die Huminsäure l. das Eisenphosphat, der gröſsere Teil der gelösten Phosphorsäure wird aber durch die zersetzende Wirkung des W. wieder ausgeschieden. (MCh. **13**. 357—70. Lemberg [7/4.*].) BODLÄND.

J. Riban, *Basische Nitrate von Zink.* Die Salze bilden sich beim Kochen einer Lsg. von neutralem Nitrat mit überschüssigem Zink. Zus. $6ZnO.N_2O_5.8H_2O$ und $6ZnO.N_2O_5.7H_2O$. (Cr. **114**. 1357—58. [7/6.*].) SACHSSE.

A. Oberbeck, *Über das Verhalten allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom.* Als der Vf. die Leitfähigkeit von dünnen metallischen Silberspiegeln untersuchte, zeigte sich, daſs die Widerstände sehr groſs waren und bei längerer Aufbewahrung erheblich abnahmen. So betrugen sie bei einem Spiegel am ersten Tage nach der Anfertigung 68, nach vier Tagen 51,2, nach 203 Tagen 9,4 und nach 641 Tagen 9,08 Ohm. Die Leitfähigkeit nimmt also zuerst sehr rasch, später langsamer zu, erreicht aber nach fast 2 Jahren noch keinen konstanten Endwert. Das Aussehen der Spiegel, ihre Fähigkeit zu spiegeln, sowie bei den durchscheinenden die Farbe des durchgegangenen Lichtes hatten sich nicht verändert. Der Vf. glaubt, daſs das Silber anfänglich eine wesentlich andere molekulare Beschaffenheit hatte als gewöhnliches Silber, und sich dem letzteren mit der Zeit mehr und mehr näherte. Für die Molekularbeschaffenheit ist die Leitfähigkeit ein sehr feines Reagens, und der Vf. untersuchte deshalb auch die Leitfähigkeit des allotropen Silbers.

Es wurden nach den Vorschriften von CAREY LEA die goldfarbene und die blaugrüne Modifikation des allotropen Silbers hergestellt; die goldgelbe durch Vermischen zweier Lsgg., die Silbernitrat und Seignettesalz einerseits, Ferrosulfat und Seignettesalz andererseits enthielten, die blaugrüne durch Vermischen der Lsgg. von Silbernitrat, Ferrosulfat und Natriumnitrat. Die Ndd. wurden auf Papier mit einem Pinsel aufgetragen u. gaben nach dem Trocknen metallglänzende Schichten von goldener oder blaugrüner Farbe. — Versuche über die Leitfähigkeit von kolloidalen Lsgg. von Silber führten in Übereinstimmung mit den Angaben von BARUS und SCHNEIDER zu dem Schluſs, daſs das im W. verteilte Silber die Elektrizität nicht leitet. Dagegen ergaben alle Verss., daſs das ausgeschiedene feste Silber die Elektrizität leitete.

Bei den Messungen der Leitfähigkeit der auf Pappe aufgestrichenen Schichten der allotropen Silbermodifikationen erwies sich die Feuchtigkeit der Luft als von sehr groſsem Einfluſs, indem feuchte Luft den Widerstand schnell erhöhte, trockene

Luft ihn langsamer wieder herabsetzte. Die Leitfähigkeit der Schichten betrug 5 Monate nach ihrer Herstellung, bezogen auf Quecksilber als Einheit, für die goldgelben Schichten 0,140—0,242, für die blaugrünen 0,003—0,046. Die Widerstände der Schichten nahmen vom Herstellungstage an stetig, zuerst schneller, später langsamer ab; die Dicke der Schichten betrug $40—90.10^{-5}$ mm. Alle Wirkungen, welche nach Carey Lea das allotrope Silber dem gewöhnlichen nähern, erhöhen dessen Leitfähigkeit. Oft ist äußerlich nicht die geringste Änderung zu bemerken, während der Widerstand schon eine Änderung der Molekularstruktur anzeigt. Es ergiebt sich daraus, daß die verschiedene Leitfähigkeit der Schichten hauptsächlich durch die Molekularmodifikation des Silbers bedingt ist. (W. **46**. 265—80. Greifswald. 23/2.)

Bodländer.

M. Carey Lea, *Sprengung des Silberhaloidmoleküls durch mechanische Kraft.* Wie der Vf. (**91**. I. 782) gezeigt hat, wirken alle Arten der Energie, Wärme, Licht, Elektrizität, chemische und mechanische Kraft auf Silberhaloide so, daß sie latente Bilder hervorrufen, die durch Einw. reduzierender Mittel entwickelt werden. Daß die Entstehung dieser latenten Bilder von einer Lockerung des Moleküls herrührt, ist bei Beschreibung der Einw. der übrigen Kräfte schon früher bewiesen worden; daß auch der mechanische Druck ohne Dazwischentreten reduzierender Stoffe die Silberhaloide zerlegt, geht daraus hervor, daß Chlor-, Brom- u. Jodsilber lufttrocken zwischen Platinblech einem Druck von etwa 100 000 Pfund auf den Quadratzoll ausgesetzt, dieselbe intensiv grünlich schwarze Farbe annimmt; das ist beim Jodsilber besonders bemerkenswert, da dieses im Licht nicht dunkler wird. Das Platinblech blieb blank, es war also kein Chlor, sondern HCl entstanden, indem das beigemengte W. zersetzt wurde. Es gelang ferner, durch Reiben mit W. in einem Porzellanmörser bei Abwesenheit organischer Substanzen nach etwa 10 Minuten Chlorsilber u. Bromsilber zu schwärzen; die Farbe, die sie hierbei annahmen, war nicht die grünschwarze, die durch Druck hervorgerufen wird, sondern die schokoladenbraune bis purpurrote, welche die Silberhaloide unter der Einw. des Lichtes erhalten. HNO_3 hatte darauf keine Einw., durch Königswasser wurde die Substanz weiß, es liegt also die vom Vf. als *Photochlorid* bezeichnete Molekularverb. von Silberchlorid u. Hemichlorid vor. — Es vermag also jede Form der Energie nicht nur ein unsichtbares Bild hervorzurufen, d. h. die Bindungen zwischen den Atomen zu lockern, sondern auch das Molekül vollständig zu sprengen. Es ist der erste bekannte Fall, daß Druck ohne wesentliche Erwärmung ein exothermisches Molekül zu sprengen vermag; die durch Druck hervorgerufene Zers. endothermischer Körper wie Knallsilber, Chlorstickstoff etc. ist ein ganz anderer Vorgang als die Spaltung des durch starke Affinitäten zusammengehaltenen Chlorsilbermoleküls. (Sil. [3.] **43**. 527—31. Philadelphia. April.) Bodl.

R. Péchard, *Permolybdate.* Vf. beschreibt einige Salze der von ihm (**91**. I. 862) entdeckten Hypermolybdänsäure. *Natriumpermolybdat*, $NaMoO_4.3H_2O$. Man mischt geschmolzenes und fein gepulvertes Natriumdimolybdat mit Wasserstoffsuperoxyd. Das in gewöhnlichem W. wl. Salz l. sich leicht beim Erwärmen, u. die Lsg. scheidet beim Eindampfen all. gelbe prismatische Krystalle ab. Das Permolybdat schm. bei 80° in seinem Krystallwasser zu einer gelben Fl., die gegen 200° Sauerstoff entwickelt. *Magnesiumpermolybdat*, $MgMo_2O_8.10H_2O$. Die Darst. ist entsprechend der des Na-Salzes. Das Salz bildet feine, all., konzentrisch gruppierte Nadeln. *Bariumpermolybdat*, $BaMo_2O_8.2H_2O$, wird durch Auflösung von Ba-Dimolybdat in Wasserstoffsuperoxyd oder durch doppelte Zers. zwischen $BaCl_2$ und dem Ammoniumpermolybdat erhalten, gelbe mkr. Oktaeder, die auf polarisiertes Licht wirken. Die *Permolybdate der schweren Metalle* wurden sämtlich durch doppelte Zers. erhalten. $CuMo_2O_8.H_2O$, gelbgrünlicher Nd., $AgMoO_4$, gelbe Oktaeder. (Cr. **114**. 1358—61. [7/4.].) Sachsse.

Organische Chemie.

R. T. Plimpton, *Metallderivate des Acetylens.* Aus einer verd. *ammoniakalischen Silbernitratlösung* fällt Acetylen einen hellgelben Nd., in konz. Lsgg. fällt zuerst eine gelbe, käsige Substanz, die nach einiger Zeit in eine weiße, minder voluminöse M. sich verwandelt. Die letztere enthält meist etwas mehr Silber als die gelbe. Konz. NH_3 scheint auf das Acetylid nicht einzuwirken, und die Menge des NH_3 in der Lsg., aus der das Acetylid ausfällt, ist ohne Einfluß auf die Beschaffenheit desselben. Die Bestimmung des Silbers von 8 über H_2SO_4 getrocknete Proben ergab 87,38 bis 88,85% Ag, eine Menge, die größer ist als die von BERTHELOT's Formel $C_2Ag_2.^1/_2H_2O$ geforderte. Aus einer *Silberacetatlösung* fällt Acetylen das Silber vollständig u. frei von Essigsäure. Die Silberbestimmung führte in 15 Proben zu Zahlen, die zwischen 86,6 und 87,9 lagen, während der Formel $C_2Ag_2.^1/_2H_2O$ 87,8% Ag entsprechen. Das Verhältnis des durch Behandlung mit HCl freigemachten Acetylens zum Chlorsilber entsprach dem Molekularverhältnis $C_2H_2 : 2Ag$. In NH_3 gelöstes Chlorsilber gab ein gelbes, von Chlorsilber freies Acetylid mit 87,85% Ag. Aus Silbernitratlösungen fällt Acetylen das Acetylid, vermischt mit wachsenden Mengen Silbernitrat. Alkoh. Silbernitrat giebt einen Nd., der gleichviel Silber als Nitrat und als Acetylid enthält. *Silbersulfatlösungen* werden durch Acetylen vollständig gefällt, u. aus einer 0,2%igen Lsg. werden $^2/_3$ der H_2SO_4 frei; die Ndd. haben die Zus. $2C_2Ag_2.Ag_2SO_4.H_2O$.

Lsgg. von *Mercuriacetat* geben weiße Ndd., die gegen das Ende der Fällung grau werden. Wenn die Lsgg. nicht zu konz. sind, geht das gesamte Metall unter Freimachung der gesamten Säure in den Nd. Wird derselbe mit A. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, so hat er die Zus. $3HgO.2C_2H_2$, giebt bei Behandlung mit HCl kein Acetylen ab und ist nicht explosiv. Jod greift ihn, anscheinend unter Bildung von Jodoform, an. — Frisch gefälltes u. in W. suspendiertes *Mercuroacetat* wird durch Acetylen in einen grauen von der Mercuriverb. ganz verschiedenen Körper verwandelt, der dem Silberacetylid ähnlich ist und analoge Zus. besitzt. Er explodiert bei der Erhitzung heftig und giebt bei Behandlung mit HCl Acetylen ab; durch Jod wird er in Dijodacetylen übergeführt. — Das benutzte Acetylen war aus der Kupferverb. bereitet und durch Ätznatron gereinigt worden. (LChS. [19/5.*]; ChN. **65**. 295—96.) BODLÄNDER.

Paul Askenasy und **Victor Meyer**, *Über das Nitropropylen (Nitroallyl).* Entsteht aus Jod- oder Bromallyl mit $AgNO_2$ und wird als Na-Salz mit $NaOC_2H_5$ aus dem Reaktionsprod. abgeschieden. *Nitropropylen*, $CH_2NO_2.CH : CH_2$, Öl; *Allylnitrolsäure*, $CH_2 : CH—C(NO_2) : NOH$, Nadeln, F. 68°; *Nitropropylenazobenzol*, $C_3H_4NO_2.N_2.C_6H_5$, rote Nadeln aus A., F. 95—96° unter Zers.; *Nitropropylen-p-azotoluol*, $C_3H_4NO_2.N_2.C_6H_4.CH_3$, braunrote Nadeln, F. 95°; *Nitropropylen-o-azotoluol*, $C_3H_4.NO_2.N_2.C_6H_4.CH_3$, braunrote Nadeln aus A., F. 80°; *Nitropropylen-p-azophenetol*, $C_3H_4NO_2.N_2.C_6H_4.O.C_2H_5$, braunrote Nadeln aus A., F. 94—95°; *Nitropropylen-m-azobenzoësäure*, $C_3H_4NO_2.N_2.C_6H_4.COOH$, ziegelrot; *Nitropropylenazo-m-brombenzol*, $C_3H_4NO_2.N_2.C_6H_4Br$, hellbraunrot, F. 93—94°; *Nitropropylenazo-p-chlorbenzol*, $C_3H_4NO_2.N_2.C_6H_4Cl$, rotbraune Nadeln aus A., F. 105,5°; *Nitropropylenazo-ψ-cumol*, $C_3H_4NO_2.N_2.C_6H_2(CH_3)_3$, dunkelrote Nadeln, F. 104°. *Nitropropylen* wird durch Zn-Staub und Essigsäure zu Allylamin, durch stärkere Reduktionsmittel Natriumamalgam in saurer Lsg. zu NH_3 reduziert, durch Spaltung von Mineralsäuren entsteht Akrylsäure. Bromwasser erzeugt aus Natriumnitroallyl das Monobromid $CH_2 : CH.CHBrNO_2$, gelbl. Öl, das durch Br in das sehr unbeständige Tribromid übergeht. (B. **25**. 1701—8. 13/6. [25/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. Keppler und **Victor Meyer**, *Über 1-3-Dinitropropan.* Die relativ geringe Beständigkeit des Nitroalkohols, $CH_2NO_2.CH_2OH$, gegenüber der Beständigkeit der substituierten Nitrokohlenwasserstoffe, die den Substituenten an demselben C-Atom mit der Nitrogruppe enthalten, gab Veranlassung, aus Trimethylenjodid und $AgNO_2$ das 1-3-Dinitropropan darzustellen. Zur Reindarstellung der unbeständigen Verb. diente auch hier die Abscheidung als Na-Salz mittels $NaOC_2H_5$. Beständige Derivate sind *Dinitropropandisazobenzol*, $CH_2(CHNO_2.N_2.C_6H_5)_2$, rötlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 173°; *Dinitropropandisazo-p-toluol*, $CH_2(CHNO_2.N_2.C_6H_4.CH_3)_2$, goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 199°; *Dinitropropan-p-disazoanisol*, $CH_2(CHNO_2.N_2.C_6H_4OCH_3)$, hellgelbe Nadeln, F. 181°. Brom bildet *Tetrabrom-1-3-dinitropropan*, $(CNO_2Br_2)_2CH_2$, Nadeln aus verd. A., F. 98—99°, Reduktion mit Zn-Staub und Essigsäure erzeugt hauptsächlich NH_3. Auch aus Trimethylenbromid und $AgNO_2$ entsteht Dinitropropan, Ausbeute und Reaktionsverlauf ist wenig günstig. (B. **25**. 1709—14. 13/6. [25/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Alfred Kirpal, *Zur Kenntnis der ersten Reduktionsprodukte von Nitrokörpern durch Zinnchlorür.* (Vgl. **92**. I. 133.) Vf. hat noch genauer durch Titration mit FEHLING'scher Lsg. die Identität des β-Methylhydroxylamins mit dem bei Reduktion von Nitromethan entstehenden Prod. nachgewiesen. Reduzierende Basen entstehen analog aus Nitroäthan, Nitropropan, Nitropentan, Nitropropylen (s. S. 154), Chlorpikrin, Bromnitroäthan, nicht aber aus aromatischen Nitrokörpern. (B. **25**. 1714—18. 13/6. [25/5.] Heidelberg. Univ-Lab.) WAGNER.

Angelo Simonini, *Über den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen.* Bei der Einw. von Jod auf Silberacetat entstehen 50% des nach der Gleichung:

$$2CH_3.CO_2Ag + J_2 = 2AgJ + CO_2 + CH_3.CO_2.CH_3$$

erwarteten *Methylacetats*. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder andere in Kalilauge unl. Gase wurden nicht dabei erhalten. Mit capronsaurem Silber reagiert Jod nach der Gleichung:

$$2AgC_6H_{11}O_2 + J_2 = C_5H_{11}.CO_2.C_5H_{11} + CO_2 + 2AgJ,$$

und es entstehen 70% der erwarteten Menge Amylacetat. Durch Verseifung wurden daraus die bei 203—206° sd. Capronsäure und Amylalkohol erhalten, der durch sein bei 152—156° sd. Jodid und das bei 146—148° sd. Acetat als normaler Amylalkohol erkannt wurde. (MCh. **13**. 320—25. Wien. Lab. von LIEBER. [7/4.*].) BODLÄNDER.

Karl Mangold, *Zur Stereochemie der Trioxystearinsäuren aus der Ricinusölsäure und Ricinelaidinsäure.* HAZURA und GRÜSSNER haben (**88**. 1260) bei Oxydation von Ricinusölsäure zwei Trioxystearinsäuren erhalten und daraus geschlossen, daſs die Ricinusölsäure kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von zwei Säuren, der Ricinolsäure und der Ricinusölsäure sei. Es ist aber auch möglich, daſs Ricinusölsäure ein einheitlicher Körper ist, und daſs durch Lsg. einer Doppelbindung bei Eintritt von zwei Hydroxylgruppen zwei *stereoisomere* Trioxystearinsäuren entstehen. Wenn eine solche räumliche Isomerie bei den Oxydationsprodukten der Ricinusölsäure stattfindet, müſste sie auch bei Oxydation der aus ihr durch Einw. von salpetriger Säure entstehenden Ricinelaidinsäure auftreten. In der That hat der Vf. zwei verschiedene Säuren vom F. 117—120° und F. 113—116° erhalten und ist mit deren weiterer Unters. beschäftigt. (MCh. **13**. 326—29. Wien. Techn. Hochschule. [7/4.*].) BODLÄNDER.

Alfred Rau, *Die Bernsteinsäure als Produkt der alkoholischen Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, nebst Studien über die quantitative Bestimmung derselben.* Nach den Unterss. von PASTEUR soll sich bei der Gärung von Zuckerlösungen Bern-

steinsäure u. Glycerin im Verhältnisse von 1:5 bilden. Nach THYLMANN u. HILGER (89. I. 260) weisen je nach den Gärungsbedingungen die vergorenen Fll. eine ziemliche Differenz in ihrem Gehalt an Glycerin auf. Vf. hat nun Verss. angestellt, ob der Bernsteinsäuregehalt bei der Vergärung je nach den Temperaturverhältnissen, nach dem Luftzutritt oder Luftabschluſs, nach dem Zusatz von Nährsubstanzen etc. den Schwankungen des Glyceringehaltes folgt oder unter verschiedenen Bedingungen ziemlich gleich bleibt. Es kommt also hier auf ein genaues Verfahren zur Bestimmung der Bernsteinsäure an, weshalb Vf. die Eigenschaften dieser Säure eingehend feststellte.

Für die *Löslichkeit der Bernsteinsäure* wurden folgende Zahlen gefunden: 100 Teile wasserfreier Ä. l. 1,193 g, A. (96%) 9,986 g, A (90%) 11,984 g, Methylalkohol 15,73 g, Aceton 5,54 g (bei 15° C.).

Nach Verss. über die Löslichkeit der Succinate der schweren Metalle giebt Vf. folgende *Bestimmungsmethode* für gegorene Fll. an: 100 ccm Wein werden zur Sirupsdicke eingedampft und der Rückstand wiederholt auf dem Wasserbade mit sd. A. extrahiert. Nach dem Erkalten werden die Auszüge jedesmal filtriert, dann dest. und der Rückstand von der Dest. in wenig h. W. gel. Die erkaltete, ev. filtrierte Lsg. wird mit Bariumnitratlsg. u. dem 3—4fachen Vol. 90%igen A. vers. u. tüchtig gerührt. Den Nd. bringt man nach dem Absitzen auf ein Filter, wäscht mit 70%igem A. aus und erwärmt ihn mit Na_2CO_3-Lsg. Das Filtrat hiervon neutralisiert man mit HNO_3, dampft auf ein kleines Vol. ein, neutralisiert mit NH_3 und versetzt mit einer aus den Nitraten bereiteten Magnesiamischung. Nach 3—4stündigem Stehen filtriert man, erhitzt mit KHO, bis das NH_3 entfernt ist, filtriert und neutralisiert mit HNO_3. Die auf 100—150 ccm verd. Fl. fällt man mit $AgNO_3$-Lsg. (1 : 20), sammelt den Nd. auf tariertem Filter, wäscht ihn aus, trocknet und wägt. Zur Kontrolle kann man ihn noch verbrennen und das met. Ag zurückwägen. Enthält die ursprüngliche Fl. Chloride, die in der alkoh. Lsg. bleiben, so muſs in einer besonderen Probe nach Abscheidung der Phosphate die Fl. (25 ccm) verdampft, eingeäschert und in der Lsg. der Asche das Chlor nach VOLHARD ermittelt und vom Resultate abgezogen werden. Vf. fand im Liter:

Serbischer Rotwein	0,539 g	Vino de Chianti	0,459 g
Pfälzer Weine	0,317 „ – 0,517 „	Rheinwein	0,856 „
		Madeira	0,825 „
Moselwein	0,392 „	Malaga	0,868 „
Marsala	0,675 „	Tokayer, gewöhnlich	0,240 „
Tokayer, echt, herb	1,512 „	Tokayer, echt, süfs	0,763 „

Hierauf wurden Verss. über die Bildung der Bernsteinsäure bei der alkoh. Gärung zuckerhaltiger Fll. angestellt, bei 15, 25 u. 35° C., mit Rohrzucker, reinen Traubenzuckerarten u. mit Maltose; die Nährfl. bestanden aus 25 g saurem Kaliumphosphat, 8,5 g $AgSO_4$ und 20 g Asparagin im Liter, welche in einer Menge von 25 ccm zu 100 ccm Zuckerlsg. (15%) zugesetzt wurden. Die Resultate, mit den von THYLMANN und HILGER bei der Glycerinbildung verglichen, lieſsen die Aufstellung folgender Sätze zu: Die Bernsteinsäurebildung wird durch niedere Temperaturen nicht verringert, während bei der Glycerinbildung dadurch eine Verringerung eintritt; auch wird erstere durch Zusatz von Nährstofflsg. nicht vermehrt, was bei der Glycerinbildung in der Regel in diesem Falle zu konstatieren war. Es ist weder auf die Bildung von Bernsteinsäure, noch von Glycerin von Einfluſs, ob die Gärung bei Luftabschluſs oder -zutritt stattfindet. Durch eine energischere Wirkung der Hefezellen wird im allgemeinen eine Vermehrung der Bildung von Bernsteinsäure bewirkt. Demnach bildet sich letztere Säure unabhängig von der Entstehung des Glycerins als normales

Prod. der Thätigkeit der Hefe bei der alkoh. Gärung, und aus diesem Grunde ist die von PASTEUR aufgestellte Formel für die Spaltung des Zuckers in Glycerin, Bernsteinsäure und CO_2 nicht ganz einwurfsfrei. (AH. **14**. 225—42. Kgl. Unters.-Anst. für Nahrungs- und Genufsm. Erlangen.) PROSKAUER.

Richard Anschütz und **Emilio Parlato**, *Über den Dioxobernsteinsäureester.* Aus Dioxyweinsäure erhält man einen Ester, der sich von der Diketobernsteinsäure ableitet. Nach KEKULÉ's Vorschlag wird die Verb. als Dioxobernsteinsäureester bezeichnet; *„Oxo"-Sauerstoff* soll den mit Kohlenstoff doppelt verbundenen Sauerstoff — für gewöhnlich Ketosauerstoff genannt — bezeichnen. Die Verb. $COOC_2H_5.CO.CO.COOC_2H_5$, orangegelbes Öl, K_{19}. 115—117°, K. 233—234° unt. geringer Zers., D^{20}_4. 1,1873, bildet mit 2 Mol. W. unter Erwärmen eine farblose Fl., die in Ä. l. ist u. über $CaCl_2$ farblos bleibt, also wohl Tetraoxybernsteinsäureester ist. Phenylhydrazin bildet aus dem Oxoester den *Hydrazonketopyrazoloncarbonsäureester* (**92**. I. 296). (B. **25**. 1975—80. 27/6. [17/6.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

Karl Thal, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetbernsteinsäureester und Diacetbernsteinsäureester.* Unter Abspaltung von CO_2 und A. bildet sich aus $COOC_2H_5.CH(CO.CH_3).CH_2.COOC_2H_5$ die *Isonitrosolävulinsäure*, $CH_3.CO.C(NOH).CH_2.COOH$, Nadeln aus Ä., F. 119° unter Zers. zu CO_2 u. $CH_3.CO.C(:NOH).CH_3$. Die Säure bildet das Ba-Salz $(C_5H_6NO_4)_2Ba + 3H_2O$ und das Hydrazon $C_{11}H_{18}N_3O_2$, Nadeln, F. 152°; Hydroxylamin bildet die Verb. $C_5H_6N_2O_3$, Blättchen aus Chlf., F. 85°, die Vf. als Dioximanhydrid, $CH_3.C(:NOH)C(:N).CH_2.CO$ (O), auffafst.

Isonitrosolävulinsäure wird durch $MnCl_2$ und HCl wahrscheinlich zu Tetramethyldicarbonsäure reduziert, verd. H_2SO_4 bildet Diacetyl statt der zu erwartenden Diacetylmonocarbonsäure. Daneben wird ein amorpher Körper gebildet, der auch bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf Isonitrososäuren und aus dieser allein beim längeren Aufbewahren entsteht. — Aus *Diacetbernsteinsäureester* bildet salpetrige Säure zwei Verbb., eine $CH_3.CO.C(:NOH).C(:NOH).CO.CH_3$, die andere vielleicht $CH_3.CO.C(:NOH).CH_2.CO.CH_3$. Auch *β-Methylacetbernsteinsäureester* wurde nitrosiert, das Prod. ist vielleicht das Anhydrid $CH_3.CO.C(:N).CH(CH_3).CO$ (O). (B. **25**. 1719—27. 13/6. [25/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

William H. Krug und **K. P. Mac Elroy**, *Das Verhalten von Zuckerlösung zum Aceton.* Wss. Rohrzuckerlsgg. mischen sich mit Aceton nicht in allen Verhältnissen, und ein Überschufs des letzteren schwimmt unvermischt über der wss. Lsg. Auch konz. Rohrzuckerlsgg. lösen etwas Aceton auf. Die Bestimmung der Löslichkeit des Acetons in Rohrzuckerlsgg. erfolgte, indem eine gewisse Menge derselben in einem Stöpselglas abgewogen und bei der gewünschten Temperatur mit so viel Aceton versetzt wurde, bis eben bleibende Trübung von ungelöstem Aceton eintrat; eine neue Wägung ergab die Menge des gelösten Acetons:

100 g Zuckerlsg. mit	40	45	50	55	60	65	70% Zucker
lösen bei 20° C.	96,44	71,92	50,83	35,78	25,17	18,33	13,22
lösen bei 25° C.	92,76	68,81	48,13	33,81	24,18	17,68	12,82 % Aceton
lösen bei 30° C.	89,84	65,72	45,85	32,54	23,35	17,09	12,53

(Washington. Chem. Soc. [11/2.*]; JACh. **6**. 153—54.) BODLÄNDER.

W. H. Krug und **K. P. Mac Elroy**, *Die Löslichkeit verschiedener organischer Salze in Aceton und von Aceton in Dextroselösungen.* In Aceton unl. sind: NaCl, KCl, NH_4Cl, $NiCl_2$, Hg_2Cl_2, $Ni(CNS)_2$, BaN_2O_6, $Bi(NO_3)_3$, K_2CO_3, Na_2CO_3, $CuSO_4$,

K_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $CaSO_3$, $Mg(C_2H_3O_2)_2$, $Ca(C_2H_3O_2)_2$, Ferrocyankalium, HgS, Ferripyrophosphat, $(NH_4)_2MoO_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$, Ammoniumtartrat; wl. sind: $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CdCl_2$, KBr, NaBr, $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, $Pb(NO_3)_2$, KNO_2, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $KClO_3$, $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$; ll. sind: $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $CoCl_2$, $HgCl_2$, $CdBr_2$, KJ, HgJ_2, $Hg(CN)_2$, KCNS, NH_4CNS, $Fe(CNS)_3$, $Co(CNS)_2$, $AgNO_3$, $Zn(C_2H_3O_2)_2$, $B(OH)_3$, $CuCl_2$, LiCl, $Co(NO_3)_2$, Äpfelsäure, Weinsäure und Oxalsäure. Bei 25° l. hundert Gewichtsteile Aceton: 2,930 Tle. KJ, 0,023 Tle. KBr, 59,990 Tle. $HgCl_2$, 2,090 Tle. HgJ_2 und 8,620 Tle. $CoCl_2$.

Mit Traubenzuckerlsgg. läßt sich Aceton nicht in allen Verhältnissen mischen. Es werden bei 25° aufgenommen von 100 g Traubenzuckerlsg. von

10	20	30	40	50% Dextrose
747,86	237,71	146,30	72,72	32,70 g Aceton.

(Washington. Chem. Soc. [10/3.*]; JACh. **6**. 184—86.) BODLÄNDER.

K. P. Mac Elroy und **W. H. Krug**, *Über das spezifische Gewicht wässeriger Lösungen von Aceton.* Das angewandte, durch wiederholte Dest. über $CaCl_2$ gereinigte Aceton hatte K. 56,4°. Die Angabe der Tabelle für das Gewicht von 1 ccm, also D^t_4., sind nicht auf den leeren Raum reduziert.

% Aceton	D^{15}_4.	D^{20}_4.	D^{25}_4.	% Aceton	D^{15}_4.	D^{20}_4.	D^{25}_4.
100	0,79726	0,79197	0,78630	45	0,93518	0,93091	0,92678
95		80748	80205	40	94488	94075	93691
90		82197	81653	35	95293	94931	94547
85		83588	83073	30	96092	95748	95411
80		84981	84454	25	96783	96490	96221
75	86442	86129	85533	20	97444	97210	96961
70	88085	87545	87073	15	98038	97831	97604
65	89271	88785	88282	10	98681	98513	98342
60	90447	89953	89477	5	98921	99169	98979
55	91526	91054	90603	0	99160	99826	99712
50	92549	92051	91673				

D^t_4. von reinem Aceton ist:

t =	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25°C.
	0,79726	79620	79514	79408	79302	79197	79107	78988	78869	78750	78630.

(Washington. Chem. Soc. [10/3.*]; JACh. **6**. 187—88.) BODLÄNDER.

William H. Krug, *Die Löslichkeit von Aceton in Lösungen von Kohlehydraten bei 15, 25 und 35° C.*

100 g *Dextroselösung* lösen Gramm Aceton bei:

% Dextrose	15°	25°	35°
10	736,75	747,86	761,54
20	255,28	247,71	240,80
30	157,54	149,83	142,53
40	86,95	79,57	74,03
50	36,16	33,02	31,18

In einer 10%igen Dextroselsg. steigt die Löslichkeit des Acetons mit der Temperatur; in den anderen Lsgg. fällt die Löslichkeit bei Temperaturerhöhung.

100 g *Maltoselsg.* l. Gramm Aceton bei: 100 g *Rohrzuckerlsg.* l. Gramm Aceton bei:

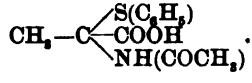
% Maltose	15°	25°	35°	% Rohrzucker	15°	25°	35°
10	353,63	348,09	342,03	10	597,23	581,84	574,84
20	185,40	181,17	176,86	20	272,53	263,19	251,82
30	119,90	115,99	112,37	30	172,40	162,55	150,61
40	78,35	74,73	70,53				
50	46,17	42,95	39,82				

(Washington. Chem. Soc. [14/4.*]; JACh. **6**. 188—89.) BODLÄNDER.

Georg König, *Oxydationsprodukte der Merkaptursäuren.* Nach Verfütterung von Chlor-, Brom- oder Jodbenzol werden im Organismus von Hunden schwefelhaltige Verbb. erzeugt, die, mit Glykuronsäure gepaart, als sehr stark linksdrehende Substanzen im Harn auftreten. Diese werden durch verd. Mineralsäuren schon in der Kälte in Glykuronsäure und in wl. Säuren gespalten, die BAUMANN und PREUSSE wegen ihrer Fähigkeit, mit Alkalien Merkaptane abzuspalten, Merkaptursäuren genannt haben. Von diesen Säuren sind bis jetzt Chlor-, Brom- und Jodphenylmerkaptursäure und Phenylmerkaptursäure, $C_{11}H_{13}SNO_5$, dargestellt worden. BAUMANN und PREUSSE erkannten die nahen Beziehungen der Merkaptursäuren und des Cystins, und BAUMANN zeigte, daſs dieselben Substitutionsprodukte des durch Reduktion aus dem Cystin gebildeten Cysteïns seien. Die nachstehenden Konstitutionsformeln der Merkaptursäuren und des Cysteïns bringen diese Beziehungen zu klarem Ausdruck, und zwar I des Cysteïns = *αα*-Amidothiopropionsäure und II der Phenylmerkaptursäure = *αα*-Acetamidothiophenylpropionsäure:

I

II



Vor einiger Zeit hat BAUMANN beobachtet, daſs die Merkaptursäuren mit Permanganat oxydiert werden können, ohne daſs Zerfall derselben eintritt, wobei als Produkte die Sulfone der Merkaptursäuren auftreten. Im folgenden werden nun die aus den Merkaptursäuren gebildeten Sulfone beschrieben.

αα-Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure, $C_{11}H_{12}ClSNO_5$, durch Oxydation der Chlorphenylmerkaptursäure mit Permanganat in alkal. Lsg. dargestellt, krystallisiert in groſsen Prismen oder rhombischen Blättchen, die bei 177° unter CO_2- und Essigsäureentwickelung schm. Durch konz. Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen prachtvoll blau gefärbt. Diese Farbenerscheinung ist fast allen Gliedern dieser Gruppe von Schwefelverbb. eigen und kann als Erkennungsmittel dienen. Die Salze der Leichtmetalle sind in W. l. und krystallinisch, die der Schwermetalle zum Teil unl. und amorph. Dargestellt wurde: $(C_{11}H_{11}ClSNO_5)_2Ba + 1^1/_2H_2O$ u. $C_{11}H_{11}ClSNO_5Ag$. Der Äthylester der Säure $C_{11}H_{11}(C_2H_5)ClSNO_5$ bildet prismatische Nadeln, die bei 165° unter Zers. schm. *αα-Acetamido-p-bromphenylsulfonpropionsäure*, $C_{11}H_{12}BrSNO_5$. Die Bromphenylmerkaptursäure läſst sich noch leichter als die Cl-Verb. in das entsprechende Sulfon umwandeln, bei der Jodphenylmerkaptursäure gelingt dies nur teilweise. Die Bromsäure bildet farblose, prismatische Säulen, die bei 170—171° unter Zersetzung schm., in ihren Salzen ist sie der gechlorten Verb. durchaus ähnlich. $(C_{11}H_{11}BrSNO_5)_2Ba + 4H_2O$ und $C_{11}H_{11}BrSNO_5Ag$. Die *αα-Acetamido-p-jodphenylsulfonpropionsäure*, $C_{11}H_{12}JSNO_5$, bildet verfilzte Nadeln von seidenartigem Glanze, die bei 169—170° unter Zers. schm. *αα-Acetamidophenylsulfonpropionsäure*, $C_{11}H_{13}SNO_5$. Die zur Darstellung nötige halogenfreie Merkaptursäure wurde durch

Behandlung von Jod- und Brommerkaptursäure mit Na-Amalgam dargestellt. Die neue Säure $C_{11}H_{13}SNO_5$, die durch Oxydation der Merkaptursäure ebenfalls mit Permanganat erhalten wird, krystallisiert in prismatischen Krystallen, die bei 183° schm. Von Salzen wurde dargestellt: $(C_{11}H_{12}SNO_5)_2Ba + {}^1/_2H_2O$ u. $C_{11}H_{12}SNO_5Ag$. Die α-Acetamidophenylsulfonpropionsäure kann man auch leicht durch Reduktion der entsprechenden halogenisierten Säuren erhalten, am besten aus der Br-Verb.

α-Amido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure, $C_9H_{10}ClSNO_4$. Beim Kochen der $\alpha\alpha$-Acetamidoverb., $C_{11}H_{12}ClSNO_5$, mit Säuren tritt Zers. unter Entwickelung von Essigsäure ein, wobei die Amidoverb. zurückbleibt:

$$C_{11}H_{12}ClSNO_5 + H_2O = C_9H_{10}ClSNO_4 + C_2H_4O_2.$$

Die α-Amidosäure bildet keine Prismen oder Blättchen von perlmutterähnlichem Glanze, die sich etwas fettig anfühlen und sich reichlich, aber langsam in h. W. l. F. 156° unter Zers., indem zunächst CO_2, dann NH_3 entweicht. Die Säure zeigt als Amidosäure sowohl saure, als basische Eigenschaften. Die dieser Säure entsprechende Bromverb. $C_9H_{10}BrSNO_4$ zeigt ganz übereinstimmendes Verhalten, F. 163—164°. Läfst man Essigsäureanhydrid auf die Amidosäuren einwirken, so läfst sich die entsprechende Acetamidosäure zurückbilden.

Uramido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure. Als Amidosäure kann die Amido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure sowie die ihr entsprechenden anderen halogenhaltigen und halogenfreien Verbb. analog der Bildung der Hydantoinsäure aus Glykokoll, durch Addition von Isocyansäure einen zusammengesetzten Harnstoff bilden, nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}ClSNO_4 + KCNO = CO{<}^{NHC_9H_7KClSO_4}_{NH_2}.$$

Die so entstehende Uramidosäure bildet prismatische, kleine Nadeln, die bei 173—174° unter Zers. schm. und in k. W. fast unl. sind. Behandelt man die Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure auf ähnliche Weise mit cyansaurem Kali, so erhält man keine Uramidoverb., vielmehr fällt auf Zusatz von Salzsäure die ursprüngliche Säure wieder aus.

Kocht man die α-Acetamido-p-chlorphenylsulfopropionsäure oder die dieser entsprechende Amidosäure mit Alkalien, so entsteht *Ammoniak*, *Brenztraubensäure* und *p-Chlorbenzolsulfinsäure*, bez. auch noch Essigsäure. Die anderen halogenisierten Amidosäuren verhalten sich der Chlorverbindung analog. Vf. beschreibt noch die bisher unbekannte *p-Brombenzolsulfinsäure*, $C_6H_5BrSO_2$, sollange prismatische Nadeln, die bei 103° schm. Die Spaltung der α-Amido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure durch Alkalien erfolgt nach:

$$C_9H_{10}ClSNO_4 + H_2O = C_3H_4O_3 + C_6H_5ClSO_2 + NH_3.$$

Die Konstitution der α-Acetamido- und die der Amidoverbb. ist damit klargelegt und durch die Formeln I und II ausdrückbar:

I

$$CH_2(COOH){>}C{<}^{NH.COCH_3}_{SO_2C_6H_4Cl(BrJ)}$$

II

$$CH_2(COOH){>}C{<}^{NH_2}_{SO_2C_6H_4Cl(BrJ)}$$

Die Abspaltbarkeit der Phenylsulfongruppe ist offenbar durch den Umstand bedingt, daſs sich neben dieser Gruppe am gleichen C-Atome eine Amidgruppe befindet. Diese Gegenwart der Amidogruppe beeinfluſst die Eigenschaften der Merkaptursäuren und ihrer Abkömmlinge auch noch in anderer Weise. Während die Merkaptursäuren selbst leicht zu Sulfonen oxydiert werden können, gelingt diese Oxydation nicht mehr nach Abspaltung des Acetylrestes aus den Merkaptursäuren. Versucht man, den

Körper $\frac{CH_2}{COOH}>C<\frac{NH_2}{SC_6H_5}$ zu oxydieren, so erhält man kein Sulfon, sondern immer vollkommen Zers.

Von besonderem Interesse schien es Vf. noch, zu ermitteln, ob auch Körper existieren können, die eine Sulfogruppe neben einer Hydroxylgruppe am gleichen C-Atom enthalten. Bei den Sulfosäuren sind derartige Bindungen bekannt, insofern sich mehrere Sulfonsäuren des Methylalkohols darstellen lassen. Um die angeregte Frage entscheiden zu können, wurde zunächst versucht, die Amidogruppe der Amidochlorphenylsulfonpropionsäure durch die Hydroxylgruppe zu substituieren. Als Prod. ergab sich die *p-Chlorphenylsulfonoxypropionsäure*, $C_9H_9ClSO_5$, deren Konstitution $\frac{CH_2}{COOH}>C<\frac{OH}{SO_2C_6H_4Cl}$ ist. Diese Oxysäure schm. schon bei 155 bis 156° unter Zers. und spaltet beim Kochen mit Alkalien keine Sulfinsäure ab, sondern scheidet eine neue Säure $C_{18}H_{16}Cl_2S_2O_9$ ab, die durch Anhydridbildung nach der folgenden Gleichung gebildet wird:

$$2\left[\frac{CH_2}{COOH}>C<\frac{OH}{SC_6H_5}\right] = \frac{CH_2}{COOH}>C<\frac{SC_6H_5}{}>O + H_2O.$$
$$\frac{COOH}{CH_2}>C<\frac{}{SC_6H_5}$$

(Z. 16. 525—51. 1/6.) SACHSSE.

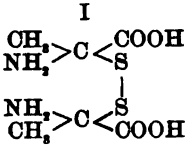
Karl Brenzinger, *Cystin und Cysteïn.* Aus älteren Unterss. ergiebt sich die Formel des Cystins zu $C_6H_{12}S_2N_2O_4$. BAUMANN hat diese Formel bestätigt, indem er zeigte, daſs das Cystin das Disulfid eines merkaptanartigen Körpers, des Cysteïns, $C_3H_7NSO_2$, ist, und daſs beide leich in einander umgewandelt werden können. BAUMANN u. PREUSSE haben ferner gefunden, daſs die Merkaptursäuren als Substitutionsprodd. des Cystins anzusehen sind. Die Bromphenylmerkaptursäure, die nach Eingabe von Brombenzol im Hundeharne auftritt und die Formel $C_{11}H_{12}NSBrO_3$ besitzt, wird durch starke Säuren in Essigsäure und einen Körper $C_9H_{10}BrNSO_2$ gespalten, der seinerseits ein Bromphenylsubstitutionsprod. des Cysteïns, $(C_6H_4Br)S.C_3H_6NO_2$, darstellt. Die Konstitution dieses Körpers wurde aus seiner Zers. durch Alkalien in p-Bromphenylmerkaptan, Ammoniak und Brenztraubensäure nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}BrNSO_2 + H_2O = C_6H_4BrSH + NH_3 + CH_3CO.COOH$$

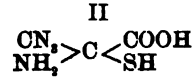
abgeleitet. Diese Zers. ist nur verständlich, wenn dem Bromphenylcysteïn die Formel: $\frac{CH_2}{C_6H_4BrS}>C<\frac{NH_2}{COOH}$ zugeschrieben wird, nach welcher es als α-Amidothiobromphenylpropionsäure zu bezeichnen ist. Aus dieser Amidosäure kann durch Einw. von Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat gewonnen werden, das mit der ursprünglichen Merkaptursäure durchaus identisch ist, der demnach die Formel: $\frac{CH_2}{C_6H_4BrS}>C<\frac{NH.COCH_3}{COOH}$ zukommt. Den wichtigsten Punkt der Beweisführung von BAUMANN und PREUSSE bildet der Nachweis der Brenztraubensäure. Da diese bei der Einw. von Alkalien in der Wärme schnell weiter verändert wird, konnten zunächst nur Umwandlungsprodd. derselben, Oxalsäure, Uvitinsäure, nachgewiesen werden. Statt der Brenztraubensäure wurde, wenn die Spaltung des Bromphenylcysteïns in der Wärme bei Ggw. von Na-Amalgam bewirkt wurde, das Reduktionsprod. der Brenztraubensäure, die Gärungsmilchsäure erhalten. Später gelang es auch, die Phenylhydrazonbrenztraubensäure unmittelbar aus den Spaltungsprodd. der Merkaptursäuren abzuscheiden, wodurch der direkte Nachweis der Brenztraubensäure geführt wurde. Letzteres ist bei dem Cystin oder Cysteïn noch nicht gelungen, weil das Cystin durch Alkalien langsamer zers. wird, als die Merkaptursäuren, so daſs die gebildete Brenztraubensäure rasch weiter verändert wird und nicht mehr durch die Phenylhydrazinreaktion nachweisbar ist.

Neuerdings (**88**. 380) haben BAUMANN und GOLDMANN gezeigt, daſs noch in einem anderen Punkte eine Differenz im Verhalten des Cystins und der Merkaptursäuren besteht, insofern das Cystin beim Erhitzen mit Alkalien seinen Schwefel auch bei längerem Erhitzen nicht vollständig abgiebt, während die analoge Spaltung der Merkaptursäuren in kurzer Zeit glatt und quantitativ unter Bildung von Merkaptan erfolgt. Diese Differenz kann man nur dadurch erklären, daſs die SH-Gruppe durch die Disulfidbildung, die bei den Merkaptursäuren ausgeschlossen ist, das von diesen abweichende Verhalten des Cystins bedingt. Auf Grund der angeführten Thatsachen hat BAUMANN dem Cystin die Formel I und dem Cysteïn die Formel II beigelegt:

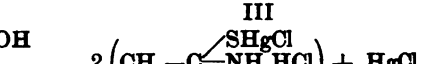
I



II



III



Das Cystin ist also das Disulfid der α-Amidothiomilchsäure. Für die endgiltige Ermittelung der Konstitutionsformel ist indes die Synthese zu versuchen, und diesen Weg hat Vf., wenn auch bisher ohne Erfolg betreten, während er in dem ersten Teile seiner Arbeit Verss. schildert, um vom Cystin zu den Merkaptursäuren zu gelangen.

Es wurde zunächst versucht, eine Quecksilberverb. des Cysteïns darzustellen. Das erhaltene Prod. war indes nicht ganz einfach und hatte die Zus. $C_6H_{14}N_2O_4S_2Hg_2Cl_2$, eine Formel, die sich in den vorstehenden Ausdruck (III) auflösen läſst. Derselbe zeigt, daſs im Cysteïn die SH-Gruppe (vgl. die obenstehende Formel II) sich in die SHgCl-Gruppe umgewandelt hat, daſs aber auſserdem noch HCl und $HgCl_2$ addiert worden ist. Durch Einw. von Jodäthyl auf diese Hg-Verb. erhielt Vf. dann das *Äthylcysteïn*, $C_3H_6NO_2(SC_2H_5)$, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 226—228° schm. Das $[\alpha]_D$ des freien Äthylcysteïns ist $-28°18'$, demnach ungefähr $2-2^1/_2$ mal stärker, als das des Cysteïns. Das Äthylcysteïn spaltet sich wie das Phenylcysteïn durch Alkalien, und zwar in Äthylmerkaptan und Ammoniak, die Zers. geht indes langsamer vor sich als beim Phenylcysteïn. Das dritte zu erwartende Spaltungsprod., die Brenztraubensäure, ist weder bei diesem Verf., noch bei der Einw. von salpetriger Säure auf Äthylcysteïn wahrnehmbar, weil jene Säure zu leicht verändert wird.

Das Cystin bildet ein Benzoylderivat, $C_6H_{10}N_2S_2O_4(C_7H_5O)_2$, das durch HCl in Benzoësäure und Cystin gespalten wird, mit Isocyansäure entsteht eine Uramidosäure, die durch Abspaltung von W. leicht in das entsprechende Hydantoïn übergeht.

Zur Synthese des Cystins ging Vf. zunächst vom Alanin aus. Aus demselben könnte Cystin entstehen, wenn es sich beim Erhitzen mit Schwefel unter H_2S-Entwickelung mit diesem nach der Gleichung $2C_3H_7NO_2 + 3S = H_2S + C_6H_{12}N_2S_2O_4$ zersetzte. Der Vers. ergab indes nicht das erwünschte Resultat. Günstigere Bedingungen schien das Benzoylalanin darzubieten, das BAUM (**85**. 595) bereits dargestellt hat. Vf. hat diese *Benzoylamidopropionsäure*, $C_{10}H_{11}NO_3$, ebenfalls dargestellt und beschreibt dieselbe sowie ihren Äthylester und ihr Amid, günstige Resultate beim Zusammenschmelzen des Esters mit Schwefel wurden aber auch hier nicht erhalten.

Zu weiteren Verss. ging Vf. endlich von der Äthylmerkaptanbrenztraubensäure, $CH_3—C.(OH).(COOH).(SC_2H_5)$, aus, die durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Äthylmerkaptan und Brenztraubensäure in der Kälte erhalten wird. Diese Säure, die Äthylthiooxypropionsäure, rechtfertigte aber keineswegs die Erwartungen, da sie sich auſserordentlich leicht in Merkaptan und Brenztraubensäure wieder zers. Wird bei der Darstellung nicht gekühlt, so erwärmt sich das Gemenge von Äthylmerkaptan und Brenztraubensäure bis zum K. des Merkaptans. Aus dieser Reaktionsmasse läſst

sich mit **Ammoniak** das Ammoniumsalz der *Diäthylthiopropionsäure*, $CH_3.C.(SC_2H_5)_2.COONH_4$, **gewinnen.** Reichlicher erhält man dieses Salz durch Einleiten von HCl in das **abgekühlte Gemisch** von 1 Mol. Brenztraubensäure und 2 Mol. Äthylmerkaptan und **nachmaligem** Zusatz von Ammoniak. Aus dem Ammoniumsalz wird durch Säuren **die freie Säure** als übelriechendes, beständiges Öl abgeschieden. Um so auffallender **ist, dafs** schon bei ganz gelindem Erwärmen mit ammoniakalischer Ag-Lsg. sich **Silbermerkaptid** abscheidet. (Z. **16**. 552—88. 1/6.) SACHSSE.

A. **Berg**, *Chlorderivate der Isobutylamine.* Diese Derivate wurden nach derselben **Methode dargestellt**, die früher bei der Darstellung der entsprechenden Amylaminderivate **benutzt** wurde (vgl. **90**. I. 962). *Monochlorisobutylamin*, $NH.C_4H_9Cl$. *Man behandelt* **Isobutylaminchlorhydrat** mit einer neutralen Lsg. von Natriumhypo*chlorit*, **wobei sich** eine farblose Schicht bildet, die dekantiert und durch Waschen mit W. **gereinigt wird.** Die Verb. hat stechenden Geruch u. Geschmack, D_0. 0,986, wenig **beständig**, **denn** nach einigen Stunden wird die Fl. fest und krystallinisch, sie **läfst sich indes** ohne sofortige Zers. zum Sieden erhitzen. 25%ige Schwefelsäure zers. **die Verb. in** Dichlorisobutylamin und Isobutylamin. Beim Einleiten von gasförmigem **HCl in** die ätherische Lösung erhält man Isobutylaminchlorhydrat und **Cl-Entwickelung:**

$$N\begin{cases}C_4H_9\\H\\Cl\end{cases} + 2HCl = N\begin{cases}C_4H_9\\H\\H\end{cases}.HCl + Cl_2.$$

Dichlorisobutylamin, $NCl.C_4H_9.Cl$, wird erhalten durch Destillation von Isobutylaminchlorhydrat mit seinem zehnfachen Gewichte Chlorkalk in konz. Lsg. Goldgelbe Fl., von stark reizendem Geruch, D_0. 1,093, K. 37° unter 24 mm Druck. Chlorwasserstoff in ätherischer Lsg. führt die Verbindung unter Cl-Entwickelung in Isobutylaminchlorhydrat über. *Chlordiisobutylamin*, $N(C_4H_9)_2Cl$, dargestellt durch Einw. von Na-Hypochlorit auf Diisobutylaminchlorhydrat. Ölige, farbl. Fl. von schwachem, unangenehmem Geruch, D_0. 0,891, wird bei —40° nicht fest und zers. sich langsam mit Bildung von Krystallen. K. 61° unter 19 mm Druck, 163° unter Zers. bei gewöhnlichem Drucke. HCl wirkt wie auf die anderen Derivate mit Rückbildung von Diisobutylamin.

Behandelt man Chlordiisobutylamin mit alkoholischem Natron, so scheidet sich Chlornatrium ab, und man erhält *Isobutylisobutylenamin*, $N.C_4H_9.C_4H_8$, nach der Gleichung:

$$N(C_4H_9)_2Cl + NaOH = NaCl + H_2O + N.C_4H_9.C_4H_8.$$

Destilliert man diese Base mit überschüssiger HCl, so erhält man Isobutylamin und Isobutylaldehyd:

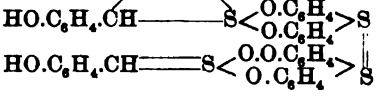
$$N.C_4H_9.C_4H_8 + HCl + H_2O = NH_2C_4H_9.HCl + C_4H_8O.$$

Dieselbe Base kann man leicht erhalten, indem man ein Gemisch gleicher Moleküle Isobutylamin und Isobutylaldehyd destilliert. Die reine Base sd. unter gewöhnlichem Drucke bei 130—131°. Erhitzt man die alkoh. Lsg. von Chlordiisobutylamin mit einer sehr konz. wss. Lsg. von Cyankalium einige Stunden am Rückflufskühler, so entsteht *Diisobutylcyanamid*, $N(C_4H_9)_2.CN$, ölige Fl. von eigentümlich aromatischem Geruche und schwach basischen Eigenschaften. Mit HCl tritt bei 130° Zers. ein in CO_2, Ammoniak und Diisobutylamin. (Cr. **114**. 1379—82. [7/6.*].) SACHSSE.

Gaston Rouvier, *Fixierung von Jod durch Stärke.* Vf. hat bei Einw. überschüssiger Stärke auf Jod eine Jodstärke erhalten, deren Zus. $(C_6H_{10}O_5)_8.J$ war. (**Cr. 114**. 1366—67. [7/6.*].) SACHSSE.

P. Petit, *Oxydationsprodukt der Stärke.* Verrührt man 4 Tle. Stärke mit 20% W. mit 5 Tln. Salpetersäure, so erhält man eine gummiartige M., die, einige Tage auf 40° gehalten, sich aufbläht, grün färbt und endlich unter bedeutendem Gewichtsverlust eine voluminöse, weiße, poröse Substanz liefert. Behandelt man dieselbe mit W., so entwickelt sich CO_2 und Dämpfe von salpetriger Säure, und es erfolgt fast vollständige Lsg. Mit A. ist die Gasentwickelung geringer und die Lsg. unvollständiger. Fällt man die alkoh. Lsg. mit Ä., so erhält man eine gummiartige weiße Substanz, die sich in Berührung mit Luft verflüssigt und ihre Löslichkeit in A. verliert. Die Analyse ergab: $C_5H_8O_5$. Die Verb. l. sich leicht in W., die saure Lsg. ist rechtsdrehend, $\alpha j = +$ 152,8, sie reduziert ammoniakalische Silberlsg. und FEHLING'sche Lsg. Das Barytsalz entspricht der Zus. $(C_5H_8O_5)_2Ba$ und ist unl., l. sich aber nach und nach wieder in W., wobei die Fl. wieder sauer wird. Wirft man die Säure $C_5H_8O_5$ feingepulvert in eine konz. Lsg. von Phenylhydrazinacetat, so erhält man ein krystallinisches Hydrazon, das schon gegen 100° unter Zers. schm. Die in A. unl. Säure verwandelt sich in ein darin l. Prod., wenn man sie lange mit W. oder einige Minuten mit verd. Säuren kocht. Die k. alkoh. Lsg. wird durch alkoh. NH_3 oder gasförmiges NH_3 gefällt. Die gefällte Substanz ist gelblich, amorph, zerfließlich u. giebt mit W. eine fast braune Lsg. Die Zus. ist $C_5H_8O_5(NH_4)$, einmal entstand zufällig auch das Salz $C_5H_7O_6(NH_4)$, der Säure $C_5H_8O_6$ entsprechend, die aus $C_5H_8O_5$ durch Aufnahme von W. hervorgeht. Alle diese Prodd. geben, mit der theoretischen Menge von HCl u. Phenylhydrazinacetat behandelt, ein Hydrazon $C_5H_8O_5(N_2HC_6H_5)$. Nach mehreren Wochen verliert dasselbe im trockenen Vakuum W. und entspricht dem Hydrazon von $C_5H_6O_5$, d. h. der Formel $C_5H_6O_4(N_2HC_6H_5)$. Alle Salze der Säure $C_5H_8O_5$ sind amorph. (Cr. **114**. 1375—77. [7/6.*].) SACHSSE.

C. Schall und **J. Uhl**, *Reaktionen des Additionsproduktes aus Schwefeldioxyd und Phenolnatrium (Natriumsulfonsäurephenylester = $NaSO_2.OC_6H_5$) und dessen Einwirkung auf Jodoform. Entstehung von Rubbadin* (vergl. **92**. I. 875). Benzylchlorid und phenolschwefligsaures Na (Natriumsulfonsäurephenylester) giebt *Benzylphenyläther*, Phosgen *Kohlensäurephenyläther*. Jodoform erzeugt einen Farbstoff, *Rubbadin*, $C_{44}H_{32}S_4O_8$, (von ruber rot und badius kastanienbraun), hieraus Diacetylrubbadin, $C_{44}H_{30}S_4O_8(C_2H_2O)_2$, gelbbraunes Pulver, Diacetylhexabromrubbadin, $C_{44}H_{24}Br_6S_4O_8(C_2H_2O)_2$, rotbraunes Pulver, Dimethylrubbadin, $C_{44}H_{30}S_4O_8(CH_2)_2$, rotbraunes, mkr.-kryst. Pulver, Hexanitrorubbadin, $C_{44}H_{26}(NO_2)_6S_2O_8$, rotes Pulver, Tetranilrodiamidorubbadin, $C_{44}H_{28}(NO_2)_4(NH_2)_2S_2O_8$, schwarzes Pulver, und Diacetyltetranitrodiamidorubbadin, $C_{44}H_{26}(NO_2)_4(NH_2)_2(C_2H_2O)_2S_2O_8$, schwarzbraunes Pulver. Durch Reduktion entsteht ein rosafarbenes Pulver, $C_{44}H_{34}S_2O_8$, mit verd. HCl bei 200° ein hellbraunes Pulver, $C_{32}H_{20}S_2O_6$, das eine Dimethylverb., $C_{32}H_{18}S_2O_6(CH_2)_2$, rotbraun, eine Diacetylverb., $C_{32}H_{18}S_2O_6(C_2H_2O)_2$, gelbbraun, und eine Tetrabromdiacetylverb., $C_{32}H_{14}Br_4S_2O_6(C_2H_2O)_2$, hellrot, liefert. Beim Schmelzen des Rubbadins mit NaOH entsteht *Dioxydiphenylsulfoxyd*, $(C_6H_4OH)_2 : S : O$, graugelbes Pulver F. 95,5°, (Diacetylverb., $C_{12}H_8SO_3(C_2H_2O)_2$, ebenso, F. 110,5°) neben Phenol, Salicylsäure etc. Das *Dioxydiphenylsulfoxyd* polymerisiert sich mit verd. HCl bei 200° zu $(C_{12}H_{10}SO_2)_2$ und geht durch weiteres Schm. mit NaOH in Dioxyphenylsulfid über, seine Diacetylverb. entsteht aus Diacetyldioxydiphenylsulfid durch $KMnO_4$. Die noch weiter zu prüfende Konstitutionsformel des Rubbadins soll sein:



(B. **25**. 1875—1901. 27/6. [2/6.].) WAGNER.

Arthur R. Ling, *Halogenderivate des Chinons I. Dichlorbromphenol*, (OH : Cl_2 : Br = 1 : 2 : 6 : 4), wird aus p-Bromphenol und Sulfoxylchlorid dargestellt, krystallisiert aus PAe. in seidenförmigen Nadeln vom F. 66,5°. Bei Behandlung mit HNO_3 (D. 1,5), entsteht m-Dichlorchinon; bei Erwärmung mit HNO_3 in Eisessigsg. entsteht ein Gemisch von Dichlor-p-nitrophenol, F. 125°, und Chlor-o-p-dinitrophenol, F. 110—111°. *m-Chlorbromchinon* (O_2 : Cl : Br = 1 : 4 : 2 : 6) entsteht durch Eintragen von Chlordibromphenol (OH : Cl : Br_2 = 1 : 2 : 4 : 6) in gekühlte HNO_3 von D. 1,5 und krystallisiert aus A. in gelben Nadeln vom F. 114—115°; das Chinol hat F. 154—155°. — Beim Bromieren des bei 161° schm. p-Dichlorchinons entsteht *p-Dichlorbromchinon* (O_2 : Cl_2 : Br = 1 : 4 : 2 : 5 : 6) F. 160—161°; das mit einem Mol. W. krystallisierende Chinol hat F. 124—126°, die wasserfreie Substanz schm. bei 135½°, das Diacetylderivat bei 158—159°. Durch Bromierung von m-Dichlorchinon, F. 121°, entsteht *m-Dibromchlorchinon* (O_2 : Cl_2 : Br = 1 : 4 : 2 : 6 : 5) F. 168°; das Chinol hat F. 135°, dessen Diacetylderivat F. 173—174°. Bei der Bromierung von p-Dichlorchinon entsteht nicht m-Dichlordibromchinon, wie Hantzsch und Schröder angeben, sondern *p-Dichlordibromchinon* (O_2 : Cl_2 : Br_2 = 1 : 4 : 2 : 6 : 3 : 5) sechsseitige Tafeln von F. 292°; F. des Chinols ist 235—236°, des Diacetylderivates 269—270°. Bei Behandlung des Chinols mit Alkali entsteht nicht Chlorbromanilsäure, wie Levy angiebt, sondern eine Molekularverb. von 1 Mol. des Chloranilats mit 2 Mol. des Bromanilats. m-Dichlorchinon liefert bei Bromierung in sd. Eg. dasselbe p-Dichlordibromchinon; bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich aber m-Dichlordibromchinon (O_2 : Cl_2 : Br_2 = 1 : 4 : 2 : 6 : 3 : 5) F. 291°; dasselbe bildet sich ausschliefslich, wenn m-Dichlorbromchinol in Kohlenstofftetrachlorid suspendiert, damit auf 100° erwärmt und das Prod. oxydiert wird. Es bildet sechsseitige Tafeln vom F. 291°, geht beim Erhitzen mit Alkali in Chlorbromanilsäure über, und sein Chinol hat F. 231—232°, dessen Diacetylderivat F. 255—256°. (LChS. [19/5.*]; ChN. 65. 294.) Bodländer.

Athur R. Ling und **Julian L. Baker**, *Halogenderivate des Chinons II. Chlortribromchinon*, dargestellt durch Bromierung von Monochlorchinol in Eisessigsg. und Oxydation des Prod. krystallisiert aus Bzl. in gelben sechsseitigen Nadeln u. schm. bei 290°. Bei Behandlung mit Alkali entstand nur in einem Falle Chlorbromanilsäure, in allen anderen die Molekularverb. $C_6ClBr(ONa)_2O_2 + 2C_6Br_2(ONa)_2O_2 + 12H_2O$. Chlortribromchinol krystallisiert aus Bzl. in farblosen Nadeln vom F. 233 bis 234°, u. dessen Diacetylderivat in Nadeln vom F. 275°. Durch Bromierung von Trichlorchinon wird *Trichlorbromchinon*, F. 289—290°, erhalten, welches bei Behandlung mit Ätznatron die Verb. $C_6Cl_2(ONa)_2O_2 + 2C_6ClBr(ONa)_2O_2 + 10½H_2O$, liefert. Das Trichlorbromchinol hat F. 230—231°, dessen Diacetylderivat 261—262°. — Bei der Einw. von Tetrahalogenchinonen auf Alkali treten mindestens immer 3 Mol. gleichzeitig in Rk. (LChS. [19/5.*]; ChN. 65. 294.) Bodländer.

Georg Lagai, *Über Phenetolsulfosäuren*. (Vgl. Delisle und Lagai 91. I. 57.) *m-Phenetolsulfosaures Blei*, $[C_6H_4(OC_2H_5).SO_3]_2.Pb + 2½H_2O$, Blättchen, *m-phenetolsulfosaures Anilin*, $[C_6H_4(OC_2H_5)SO_3].H.C_6H_5.NH_2$, gelbl. Nadeln; *m-Phenetolsulfosäureanilid*, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2.NH.C_6H_5$, Nadeln oder Platten aus A., F. 88°; *m-Phenetolsulfosäureäthylester*, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2C_2H_5$, gelbl. Öl; *p-Phenetolsulfosäure* giebt, sowohl aus p-Phenetolsulfosäure als auch durch Sulfurieren von Phenetol erhalten, dasselbe *p-Phenetolsulfonchlorid*, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2Cl$, Prismen aus Ä., F. 36,5°. Ferner dargestellt wurden: *p-Phenetolsulfamid*, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2NH_2$, Nadeln aus W., F. 149°; *p-Phenetolsulfanilid*, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2NH.C_6H_5$, Nadeln aus verd. A., F. 84°; *p-phenetolsulfosaures Anilin*, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_3H.C_6H_5.NH_2$, gelbliche Nadeln, F. 224° unter Zers.; *p-Phenetolsulfhydrat*, $C_6H_4(OC_2H_5)SH$, fl., K. 232,5°. Neben p-Phenetolsulfosäure wird bei direktem Sulfurieren des Phenetols auch wenig *o-Phenetolsulfosäure* gewonnen, deren Amid bei 142° schm. (B. 25. 1836—39. 13/6. [30/5.] Basel. Univ.-Lab.) Wagner.

OF THE

J. Eliasberg und **P. Friedländer**, *Über einige Kondensationen des o-Amidobenzaldehyds.* In analoger Weise wie Acetaldehyd oder Aceton aus o-Amidobenzaldehyd Chinolin oder α-Methylchinolin bilden, wirken auch andere Aldehyde und Ketone. Hervorzuheben ist, daſs auch aus Acetessigester ein Chinolinderivat — Chinaldincarbonsäureester — entsteht, und daſs Acet- und Benzoylessigaldehyd nicht reagieren, was für die Auffassung dieser Aldehyde als β-Oxyakrylsäurederivate (**92**. I. 737) spricht. Phloroglucin liefert ein Kondensationsprod., Campher aber nicht. Der *o-Amidobenzaldehyd* wurde durch Reduktion des Nitroaldehyds mit $FeSO_4$ und NH_3 gewonnen, Überschuſs von NH_3 ist zu vermeiden.

Beschrieben: *Phenylhydrazon des o-Amidobenzaldehyds*, $C_6H_4(NH_2).CH:N.NH.C_6H_5$, gelbliche Nadeln aus A., Blättchen aus Bzl., F. 222°; *Äthylmethylchinolin*, $C_{12}H_{13}N$, Prismen aus PAe., F. 57°, aus Diäthylketon; *Naphtylchinolin*, $C_9H_6N.C_{10}H_7$, Blättchen aus A., F. 161°, aus Naphtylmethylketon; *α-Methyl-β-methylchinolinketon*, $C_{12}H_{11}NO$, Nadeln aus PAe., F. 74°, K. 306°, aus Acetylaceton; *Dimethyldichinolylin*, $C_{20}H_{16}N_2 + 2H_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 104—105°, aus Bzl., F. 144°, wasserfreie Nadeln aus Acetonylaceton; die Verb. aus Phloroglucin wurde als Pt-Salz, $(C_{18}H_9NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, rote Nädelchen, u. als Dibenzoat, $C_{18}H_7NO_2(COC_6H_5)_2$, Nadeln aus Aceton, F. 163° analysiert, man kann sie als Dioxyakridin betrachten. (B. **25**. 1752—60. 13/6. [28/5.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.) WAGNER.

William J. Pope, *Die Krystallformen der Natriumderivate substituierter Anilsäuren.* Die Krystalle der Natriumderivate bromierter und chlorierter Anilsäuren sind einander sehr ähnlich, sie krystallisieren triklin mit folgenden Konstansten:

	a : b : c	α : β : γ
Natriumbromanilat	0,8768 : 1 : 0,8100	69° 28′ 87° 56′ 71° 49′
Natriumchloranilat	0,8743 : 1 : ?	88° 8′ 89° 51′ 72° 30′
Natriumchlorbromanilat	0,888 : 1 : 0,814	69° 59′ 87° 3′ 71° 58′
Doppelsalz aus 2 Mol. Natriumbromanilat und 1 Mol. Chloranilat	0,8825 : 1 : 0,8163	69° 48′ 87° 14′ 72° 11′

Letztgenanntes Doppelsalz entsteht sowohl durch Einw. von Ätznatron auf p-Dichlordibromchinon als auch durch Zusammenkrystallisieren seiner Komponenten in geeigneten Verhältnissen und hat in beiden Fällen dieselben krystallographischen Konstanten. Die Krystalle bestehen aus kleinen verbogenen Säulen der Kombination (100), (010), (001), (1$\bar{1}$0) und ($\bar{1}$01). Die Brom enthaltenden Verbb. sind einander ähnlicher als dem Chloranilat. (LChS. [19/5.*]; ChN. **65**. 294.) BODLÄNDER.

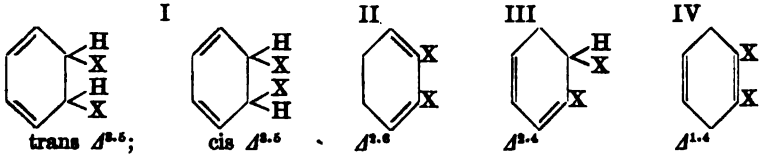
Adolf Baeyer, *Über die Konstitution des Benzols.* (7. Abhandlung.) *Über die Reduktionsprodukte der Phtalsäure.* 2. Teil. (Forts. von **90**. II. 435; **92**. I. 28.) Phtalsäure wird durch Natriumamalgam unter geeigneten Bedingungen (Lsg. stets sauer) wie Terephtalsäure reduziert, indem sich die Wasserstoffatome mit den α-Kohlenstoffatomen verbinden und *$\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäure* (I) resultiert. Hierbei entsteht die fumaroide Form oder die *Trans-$\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäure*, (F. 210°, flache Prismen aus sd. W., sehr leicht oxydierbar), welche durch Darst. des *Anhydrides* mittels Essigsäureanhydrid (Kochen, 7 Min.) und Erwärmen mit W. in die maleïnoide Form *cis $\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäure* (F. 173—175°, farbl. Prismen, in W. leichter l. als die trans-Form) umgewandelt wird. Beide Säuren werden beim Kochen mit W. (9 Stdn.) oder Natronlauge (ganz kurze Zeit) glatt in die *$\Delta^{3,6}$-Dihydrophtalsäure* (II) (**90**. II. 435) umgewandelt, deren *Anhydrid* (farbl. rhomb. Tafeln oder Prismen, ll. in Chlf.) bei 83—84° schm., und entspricht diese Umlagerung durchaus den Wanderungen der doppelten Bindung bei dem primären Reduktionsprod. der Terephtalsäure. Auch gegen Silber- und Kupfersalze verhalten sich die geometrisch isomeren $\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäuren, wie das primäre Reduktionsprod. der Terephtalsäure, indem

z. B. eine Silbernitratlsg. schon ohne Zusatz von Ammoniak beim Erwärmen von denselben reduziert wird. Diese leichte Oxydierbarkeit erklärt sich aus der α-Stellung der addierten Wasserstoffatome und der hierdurch bewirkten höheren Beweglichkeit derselben. — Die stabile $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure entsteht ferner bei Reduktion des neutralen phtalsauren Natrons ohne Säurezusatz. Das Dihydrobromid derselben wird durch Erwärmen mit alkoh. Kali in die stellungsisomere *$\Delta^{3,4}$-Dihydrophtalsäure* (III) (F. 179—180°, Prismen, l. in W.) umgewandelt, welch' letztere Säure auch beim Erwärmen der $\Delta^{2,6}$-Säure mit konz. wss. oder alkoh. Kali oder Natron entsteht, — ein Fall einer Wanderung der doppelten Bindung in dem umgekehrten Sinne wie gewöhnlich. Da umgekehrt aus der $\Delta^{3,4}$-Säure beim Einkochen mit Natronlauge auch $\Delta^{2,6}$-Säure entsteht, so liegt hier ein Fall des Pendelns einer doppelten Bindung zwischen zwei stabilen Stellungen vor. — Die $\Delta^{3,4}$-Dihydrosäure wird von Natriumamalgam schon in der Kälte zu *cis-Δ^{4}-Tetrahydrosäure* (V) (F. 174°, Prismen, zll. in W.) reduziert; letztere entsteht auch beim Erhitzen des Anhydrides der trans-Δ^{4}-Tetrahydrosäure. Daſs hier die cis-Δ^{4}-Säure und nicht, wie früher vermutet, die cis-Δ^{3}-Säure vorliegt, ergiebt sich aus der gröſseren Beständigkeit derselben beim Erwärmen mit Natronlauge gegenüber der $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure, welche zwei doppelte Bindungen in der labilen Stellung enthält. — Die *$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure* (IV) (F. 153°, flächenreiche Krystalle, l. in W.) wird erhalten, indem zunächst deren *Anhydrid* (F. 134—135°, perlmutterglzd. Blättchen) durch Erhitzen der $\Delta^{3,4}$-Säure mit Essigsäureanhydrid dargestellt und dieses dann mit h. W. behandelt wird. — Die noch mögliche *$\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure* darzustellen, gelang nicht.

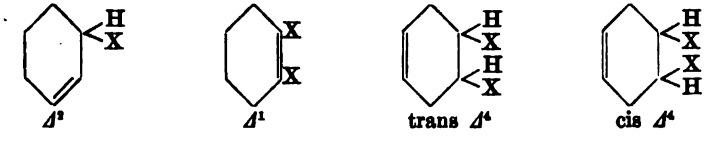
Übersicht der 11 bekannten Hydrophtalsäuren:

Dihydrophtalsäuren:

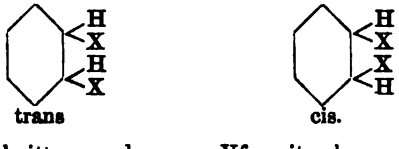
I II III IV



Tetrahydrophtalsäuren:



Hexahydrophtalsäuren:

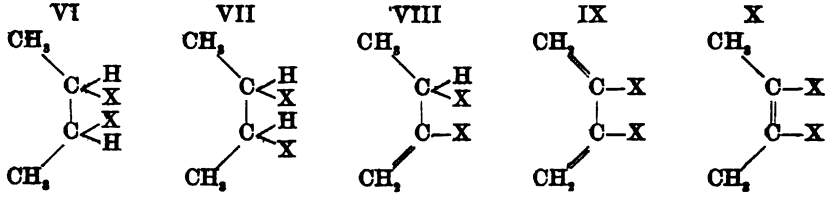


In einzelnen Abschnitten werden vom Vf. weiter besprochen:

Die Anhydride der Hydrophtalsäuren, die elektrische Leitfähigkeit der Hydrophtalsäuren, die Beziehungen der Hydrophtalsäuren zu den Abkömmlingen der Bernsteinsäure mit offener Kette, die Beweglichkeit der Carboxyle in den Hexa-, Tetra- und Dihydrophtalsäuren, die Eigenschaft der trans-Säuren, gegen Säuren und Alkalien beständiger zu sein, als die cis-Säuren, die Theorie der Reduktion mit Natriumalgam, die Vorgänge bei der Oxydation der reduzierten Benzolcarbonsäuren.

— Hinsichtlich der Beziehungen der Hydrophtalsäuren zu den Abkömmlingen der Bernsteinsäure ordnen sich die Hydrophtalsäuren in fünf Klassen ein: 1. Klasse: *Fumaroide Dimethylbernsteinsäure* (VI): trans-hexahydro-; trans-Δ^4-tetrahydro-; trans-$\Delta^{3,5}$-dihydrophtalsäuren. — 2. Klasse: *Maleïnoide Dimethylbernsteinsäure* (VII): cis-hexahydro; cis-Δ^4-tetrahydro; cis-$\Delta^{3,5}$-dihydro. — 3. Klasse: *Methylmethylenbernsteinsäure* (VIII): Δ^3-tetrahydro; $\Delta^{3,4}$-dihydro. — 4. Klasse: *Dimethylenbernsteinsäure* (IX): $\Delta^{3,6}$-Dihydrophtalsäure. — 5. Klasse: *Dimethylmaleïnsäure* (X): Δ^1-tetrahydro; $\Delta^{1,4}$-dihydrophtalsäure. — Die in den einzelnen Klassen befindlichen Hydrophtalsäuren gleichen sich in vielen Stücken (Krystallform, Löslichkeit, FF. etc.) und zeigen mit den betr. Abkömmlingen der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure ähnliche Eigenschaften, da die Eigenschaften derselben in hohem Grade durch die Bindungsverhältnisse der den Carboxylen zunächst stehenden Kohlenstoffatome bedingt werden.

VI VII VIII IX X



Die Oxydation der Hydrophtal- und Hydroterephtalsäuren kann entweder eine Sprengung des Ringes zur Folge haben oder nicht. Die Behandlung mit Permanganat in Sodalsg. bewirkt bei den Dihydro- und Tetrahydrosäuren eine Sprengung des Ringes, wobei meistens kompliziertere Substanzen entstehen, aber auch Verbrennung zu Kohlensäure und Oxalsäure eintreten kann. — Bei der Oxydation mit Erhaltung des Ringes nimmt entweder eine doppelte Bindung zwei Hydroxyle unter Bildung einer Oxysäure auf, z. B. Bildung von Dioxyhexahydrophtalsäure aus Δ^1-Tetrahydrophtalsäure mittels Brom und Alkalien, oder es findet Wasserstoffabspaltung und Regenerierung des Benzolkernes statt, z. B. Überführung der Chinasäure in Benzolderivate. Hierher gehörige Oxydationsmittel sind: konz. Schwefelsäure, verd. Schwefelsäure und gefällter Braunstein etc. — Hinsichtlich der Feststellung der Benzolformel ergiebt sich aus den Unterss. des Vf., daſs sich aus dem Verlauf der Reduktion eines Benzolderivates kein Schluſs auf die Konstitution des Benzols ziehen läſst. Dagegen kann die Rückbildung des Benzolkernes aus einem Hydroderivat Aufschluſs über die Natur des Benzols geben. Da nun die CLAUS'sche Diagonalformel die einzige ist, welche die Bildung von Benzoësäure bei vorsichtiger Oxydation der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure erklärt, und ferner Vf. nachwies, daſs das Phloroglucin ein Abkömmling des KEKULÉ'schen Benzols (mit drei doppelten Bindungen) ist, so existiert sonach der Benzolkern in zwei Zuständen, die als tautomer in dem Sinne zu betrachten sind, daſs jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Konstitution zukommt. (A. **269**. 145 bis 206. 9/5. München. Chem. Lab. der Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

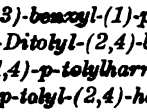
Wilhelm Lang, *Über Oxalyl-o-amidophenylmerkaptan und Oxalyl-o-amido-α-naphtylmerkaptan.* Durch Erhitzen von Anilin, Glycerin und Schwefel erhält man das von HOFMANN aus Acetanilid u. S dargestellte Oxalyl-o-amidophenylmerkaptan, $C_6H_4<\overset{N}{S}>C—C<\overset{N}{S}>C_6H_4$, und aus α-Naphtylamin das ebenso bereits aus Acetyl-α-naphtylamin erhaltene Oxalyl-o-amido-α-naphtylmerkaptan. (B. **25**. 1902—3. 27/6. [3/6.].) WAGNER.

R. Louise und **Perrier**, *Metallorganische Verbindungen der aromatischen Ketone.* Diese Ketone verbinden sich mit wasserfreien Metallchloriden zu festen, manchmal

amorphen, meist krystallinischen Verbb. von roter, grüner oder brauner Farbe. Diese Verbb. bilden sich beim Erhitzen des in Schwefelkohlenstoff gelösten Ketons bei Zusatz des wasserfreien Chlorids auf ungefähr 40° am Rückflußkühler. Die Verbb. sind an der feuchten Luft veränderlich. Sie bilden sich noch leichter, als in der eben erwähnten Weise, wenn die Ketone sich im Entstehungszustande befinden. Benzoylmesitylen giebt z. B. in CS_2 gelöst mit Chloraluminium ein braunes, amorphes Produkt. Man erhält aber große Krystalle, wenn man das Keton nach der Methode von FRIEDEL und CRAFTS bei niederer Temperatur entstehen läßt, indem man Benzoylchlorid und Mesitylen in Schwefelkohlenstoff l. und dann Chloraluminium einwirken läßt. Vff. haben auf die angedeutete Weise mehrere neue Ketone erhalten, die sie untersuchen werden. (Cr. **114**. 1377—79. [7/6.*].) SACHSSE.

A. Bernthsen, *Zur Kenntnis der Ammoniumbasen des Phenylakridins.* Vf. bestätigt die Angaben DECKER's (**92**. I. 711) über das Verhalten des Methylphenylakridiniumhydroxyds gegen A. (B. **25**. 1746—47. 13/6. [25/5.] Ludwigshafen a. Rh.) WAGNER.

H. Hammerich, *Über die Carbaminsäurechloride der drei isomeren aromatischen Basen Dibenzylamin, p-Ditolylamin und Benzyl-p-tolylamin und einige Derivate derselben. Dibenzylharnstoffchlorid*, $Cl.CO.N(CH_2.C_6H_5)_2$, gelbes Öl; *Phenyldibenzylharnstoff*, $C_{21}H_{20}N_2O$, Nadeln, F. 126—128°; *p-Tolyldibenzylharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_2O$, quadratische Prismen aus Eg., F. 168—169°; *Tribenzylharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_2O$, prismatische Säulen, F. 119—120°; *Tetrabenzylharnstoff*, $C_{29}H_{28}N_2O$, hexagonale Säulen, F. 85°; *Isobutyldibenzylharnstoff*, $C_{19}H_{24}N_2O$, prismatische Nadeln, F. 108—109°; *p-Ditolylharnstoffchlorid*, $Cl.CO.N(C_6H_4.CH_3)_2$, prismatische Nadeln aus A., F. 102—103,5°; *Phenyl-p-ditolylharnstoff*, $C_{21}H_{20}N_2O$, prismatische Nadeln, F. 135—136°. *Tri-p-tolylharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_2O$, prismatische Nadeln, F. 188—189°; *Benzyl-p-ditolylharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_2O$, Säulen, F. 136—137°; *Tetra-p-ditolylharnstoff*, $C_{29}H_{28}N_2O$, prismatische Nadeln, F. 78—80,5°; *Isobutyl-p-ditolylharnstoff*, $C_{19}H_{24}N_2O$, prismatische Säulen, F. 118—119°; *Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid*, $Cl.CO.N<\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\CH_2.C_6H_5\end{matrix}$, dunkelbraunes Öl. *Phenyl-(3)-benzyl-(1)-p-tolyl-(2)-harnstoff*, $C_{21}H_{20}N_2O$, Säulen u. Blättchen, F. 111 bis 113°; *p-Ditolyl-(2,4)-benzylharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_2O$, prismatische Nadeln, F. 115°; *Dibenzyl-(1,4)-p-tolylharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_2O$, quadratische Säulen, F. 83—85°; *Dibenzyl-(1,3)-di-p-tolyl-(2,4)-harnstoff*, $C_{29}H_{28}N_2O$, F. 91—93°; *Isobutylbenzyl-p-tolylharnstoff*, $C_{19}H_{24}N_2O$, F. 41°. Die Wasserstoffatome des Harnstoffs sind wie in nebenstehender Formel bezeichnet. Aus den Harnstoffchloriden und $NaOC_2H_5$ wurde erhalten: *Dibenzylcarbaminsäureäthylester*, $C_{17}H_{19}NO_2$, gelbl. Öl; *p-Ditolylcarbaminsäureäthylester*, $C_{17}H_{19}NO_2$, rhombische Blättchen aus A., F. 60—62°; *Benzyl-p-tolyläthylurethan*, $C_{17}H_{19}NO_2$, bräunl. Öl. (B. **25**. 1819—25. 13/6. [28/5.].)

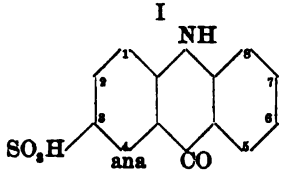


WAGNER.

C. Graebe und **K. Lagodzinski**, *Über Phenylanthranilsäure und Akridon.* Aus Akridin und CrO_3 hatten GRAEBE und CARO eine Verb. erhalten, die vermutlich Akridon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$, war. Vff. haben diese Verb. — ohne sie mit der aus Akridin erhaltenen bis jetzt identifizieren zu können — aus Phenylanthranilsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH.C_6H_5\end{matrix}$, mit konz. H_2SO_4 erhalten, gelbe Nadeln aus sd. A., F. über 350°. Durch Methylierung erhält man DECKERS Methylakridon (**92**. I. 711). *Phenylanthranilsäure* entsteht durch Einw. von $SnCl_2$ auf die stark salzs. Lsg. der diazotierten Amidophenylanthranilsäure. Diese Amidosäure entsteht aus der Nitrodiphenylamincarbonsäure. (B. **25**. 1733—36. 13/6. [25/5.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

M. Schöpff, *Über Akridonderivate.* (Vorl. Mitt.) Die Arbeit von GRAEBE und LAGODZINSKI veranlafst den Vf., mitzuteilen, dafs er aus o-Anilido-m-sulfobenzonsäure durch konz. H_2SO_4 eine Akridonsulfonsäure erhalten hat. Sie ist als Akridon-p-sulfonsäure oder 3-Akridonsulfosäure zu bezeichnen. Aus as-Anilidoisophtalsäure (I) entsteht analog 3-Akridoncarbonsäure und Diphenylamin. — Es wurde auch versucht, aus Phenolen und Anthranilsäure substituierte Anthranilsäuren zu erhalten, dies mifslang wegen der Zersetzbarkeit der Anthranilsäure bei höheren Temperaturen, erfolgreich war das Erhitzen von β-Naphtol mit Acetanthranilsäure, doch entsteht neben Naphtylanthranilsäure auch sogleich Naphtakridon. (B. **25**. 1980—84. 27/6. [16/6.] Berlin. Technol. Inst.) WAGNER.

I



J. Altschul, *Über in p-Stellung oxalkylierte Derivate des Phenylhydrazins, Hydracetins und Antipyrins.* Während STOLZ gefunden hat, dafs die Darstellung des p-Äthoxyphenylhydrazins analog der des Phenylhydrazins verläuft, findet Vf. abweichende Verhältnisse, so zwar, dafs diese Hydrazine zwischen den beständigen o-Alkoxyverbb. und den unbeständigen Hydrazinphenolen stehen. Veranlassung zur Untersuchung gab der Umstand, dafs Acetylphenylhydrazin zwar antipyretisch, aber unter giftigen Nebenerscheinungen wirkt, u. dafs diese erfahrungsgemäfs bei anderen antipyretischen Mitteln durch eine p-Äthoxygruppe gemildert werden. Da V. MEYER's Methode bei der Darstellung von Äthoxy- und p-Methoxyphenylhydrazin nur ungünstige Ergebnisse hat, so wurde nach E. FISCHER verfahren. Die zunächst erhaltenen p-oxalkylphenylhydrazinsulfosauren Salze werden durch verdünnte HCl, nicht glatt gespalten, sondern ganz zersetzt, weil das freie Hydrazin durch wss. Mineralsäuren zerstört wird; glatte Spalt. erfolgt durch alkoh. HCl. Aus dem Hydrazin wird durch Eg. bei 100° das *Monacetyl-p-äthoxyphenylhydrazin (p-Äthoxyhydracetin)* gewonnen, $C_6H_4.(OC_2H_5).N_2H_2.CO.CH_3$, Blättchen aus W., Prismen aus A., l. in 20 Tln. sd. W. und 1 Tl. h. A., F. 141,5°. Entsprechend wird erhalten *p-Methoxyphenylhydrazin*, F. 65°, und dessen Acetat, $C_6H_4(OC_2H_5).N_2H_2CO.CH_3$, Blättchen aus W., F. 133,5°.

Die Spalt. der hydrazinsulfonsauren Salze durch alkohol. Salzsäure ist auch für andere Hydrazine verwendbar und scheint auch die Darstellung der freien Hydrazinphenole zu ermöglichen. Verd. Mineralsäuren machen aus p-äthoxyphenylhydrazinsulfosaurem Salz die Säure frei, die spontane Umlagerung erleidet, wahrscheinlich zu *p-Diäthoxysulfphenylhydrazid*, $SO_3(N_2H_2C_6H_4.OC_2H_5)$. Aufser p-Äthoxyphenylmethylpyrazolon und p-Äthoxyantipyrin (s. STOLZ) stellte Vf. auch *p-Äthoxysalipyrin*, Prismen aus A., F. 131°, und *p-Methoxyantipyrin*, F. 82°, dar. Das für MEISTER LUCIUS & BRÜNING patentierte *Nitrophenylmethylpyrazolon* ist ein p-Derivat, da es auch aus p-Nitrophenylhydrazin gewonnen werden kann. (B. **25**. 1842—54. 13/6. [2/6.] Berlin. RIEDEL's Fabrik.) WAGNER.

H. Hammerich, *Über das Tetrabenzyl- und Tetra-p-tolyloxamid.* Aus Dibenzyl-, bezw. Di-p-tolylharnstoffchlorid u. Natrium. *Tetrabenzyloxamid*, $C_{30}H_{28}N_2O_2$, Nadeln aus A., F. 127—128°; *Tetra-p-tolyloxamid*, $C_{30}H_{28}N_2O_2$, Blättchen, F. 100—101,5°. (B. **25**. 1825—26. 13/6. [28/5.].) WAGNER.

A. Haller, *Bildungsweisen gewisser substituierter Imide.* Erhitzt man Phenylsocyanat (2 Mol.) mit Phtalsäure (1 Mol.), so entwickelt sich CO_2, und man erhält bei 209° schm. *Phenylphtalimid.* Nach einer ähnlichen Rk. erhält man bei Verwendung von Bernsteinsäure statt der Phtalsäure *Phenylsuccinimid.* Die Bildung der phenylierten Imide unter diesen Umständen läfst sich nur durch die vorausgehende

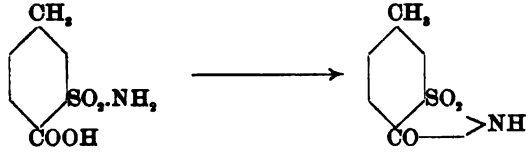
Entstehung von Anhydrid und von symmetrischem Diphenylharnstoff erklären. Der letztere reagiert dann weiter auf das Anhydrid und bildet das substituierte Imid, Anilin und CO_2:

$$R{<}^{COOH}_{COOH} + 2N{<}^{CO}_{C_6H_5} = R{<}^{CO}_{CO}{>}O + CO{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} + CO_2$$

$$R{<}^{CO}_{CO}{>}O + CO{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} = CO_2 + NH_2C_6H_5 + R{<}^{CO}_{CO}{>}NC_6H_5.$$

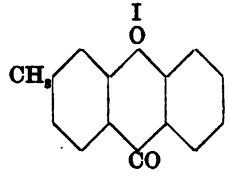
Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, erhitzte Vf. symmetrischen Diphenylharnstoff mit Phtalsäure- oder Bernsteinsäureanhydrid und erhielt ebenfalls Phenylphtalimid, bez. Phenylsuccinimid. Symmetrischer o-Ditolylharnstoff reagiert in derselben Weise mit Phtalsäureanhydrid, und man erhält *o-Tolylphtalimid*. Die Einw. von Phenylisocyanat auf sauren Phtalsäuremethyläther und sauren Bernsteinsäuremethyläther verläuft genau wie auf die Säuren. Beide sauren Äther sind noch nicht bekannt, weshalb Vf. ihre Darstellung und Eigenschaften beschreibt. Man erhält den sauren Phtalsäureäther leicht, indem man eine Lsg. von Phtalsäureanhydrid in absolutem Methylalkohol bereitet, den überschüssigen A. abdestilliert und den Rückstand erkalten läfst. Die Verb. bildet weifse Blättchen, die bei 85° schm. und in fast allen Mitteln sich l., aufser in W. Alkalien zers. den Ä. in Methylalkohol und Phtalate. Die Leichtigkeit, mit der dieser Ä. sich bildet, und die nicht minder grofse Leichtigkeit, mit der die durch seine Verseifung sich bildende Phtalsäure in ihr Anhydrid zurückverwandelt werden kann, lassen es vorteilhaft erscheinen, zur Darstellung von reinem Methylalkohol von dem sauren Methylphtalat auszugehen. Das ebenfalls unbekannte Methylsuccinat entsteht in derselben Weise, wenn man Bernsteinsäureanhydrid bis zur Sättigung in dem wasserfreien Methylalkohol des Handels l., eindampft und umkrystallisiert. Der Ä. bildet rechtwinkelige Tafeln, die sich leicht in A. und Ä. l. und leicht verseift werden. (Cr. **114**. 1326—29. [7/6.*].) SACHSSE.

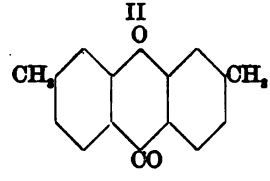
Oskar Weber, *Über Sulfotoluylsäureimid (Methylsaccharin)*. Die Verb. wird von der bad. Anilin- und Sodafabrik nach patentiertem Verf. aus p-Toluidin-m-sulfosäure — Cyantoluolsulfosäure — Cyantoluolsulfonchlorid — Cyantoluolsulfamid und Umwandlung der Cyan- in die Carboxylgruppe zunächst als Sulfamintoluylsäure erhalten, die beim Erhitzen in Sulfotoluylsäureimid übergeht:



Sulfotoluylsäureimid, $C_8H_7NSO_3$, F. 246°; Äthyläther, $C_{10}H_{11}NSO_3$, F. 106°; Methyläther, $C_9H_9NSO_3$, F. 153°; durch KOCl geht es in p-Toluidin-m-sulfosäure, durch Behandeln mit sd. W. in *Sulfamintoluylsäure* über. Diese $C_6H_3(CH_3)(COOH)(SO_2NH_2)$ hat F. 185°; $(C_6H_3[CH_3][SO_2NH_2][COO])_2Ba + H_2O$; Äthyläther, $C_{10}H_{13}SO_4N$, Nadeln aus A., F. 95°; Methyläther, $C_9H_{11}SO_4N$, F. 145°. Durch verd. HCl geht das Methylsaccharin in das Ammoniumsalz, $C_6H_3(CH_3)(COOH)(SO_2NH_4)$, der 1,4,3-Sulfotoluylsäure über, deren Anhydrid, $C_8H_6SO_4$, Tafeln, F. 97°. Aus dem Ag-salze des Methylsaccharins entsteht durch H_2S die *1,4,3-Toluylamidsulfosäure*, $C_6H_3(CH_3)(CO.NH_2)(SO_3H) + H_2O$, Prismen, F. 186°. Die Sulfotoluylsäure giebt in guter Ausbeute beim Schm. mit KHO die *1,4,3-Oxytoluylsäure*, die mit Phenol und $POCl_3$, den Phenyläther *(Homosalol)*, $C_6H_3(CH_3)(OH)(COOC_6H_5)$, F. 49°, liefert. Nach GRÄBE u. EICHENGRÜN (**92**. II. 72) entsteht aus Salicylsäure bei 210° Salol, analog fand Vf., dafs aus der 1,4,3-Oxytoluylsäure bei 200—205° ihr Toluyläther entsteht. Aus Homosalol

wurde *Methylxanthon-3*, (I), F. 176°, und aus der Oxytoluylsäure mit Acetanhydrid *Dimethylxanthon-3-6*, (II), F. 166°, erhalten:





(B. **25**. 1737—45. 13/6. [12/5.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

R. Hirsch, *Über eine neue Synthese mittels Diazoverbindungen* (vergl. **31**. I. 319). Wie aus Diazobenzol und Phenol o- und p-Oxydiphenyl entsteht, so aus Diazoamidobenzol Amidodiphenyl und Diphenylamin. Die Ausbeute an *Amidodiphenyl* ist befriedigend. (B. **25**. 1973—75. 27/6. [13/6].) WAGNER.

A. Michaelis und **F. Rothe**, *Über die den Nitroverbindungen entsprechenden Phosphorderivate*. Sie werden als *Phosphinoverbb.* bezeichnet und entstehen aus Phosphinsäuren durch deren Chloride oder weniger glatt durch PCl_5.

$$R.PO(OH)_2 + R.POCl_2 = 2R.PO_2 + 2HCl$$
$$R.PO(OH)_2 + PCl_5 = R.PO_2 + 2HCl + POCl_3.$$

Mit Ausnahme des Phosphino-ψ-cumols ziehen sie leicht W. an und bilden die entsprechende Phosphinsäure, sie sind l. in Bzl. und Chlf. *Phosphinobenzol*, $C_6H_5PO_2$, F. 100°; *p-Phosphinotoluol*, $C_7H_7.PO_2$, F. 101°; *Phosphino-ψ-cumol*, $C_6H_2(CH_3)_3PO_2$, Blättchen aus Bzl., F. 216°.

Zwischen den jetzt bekannten organ. Verbb. des Stickstoffes, Arsens u. Phosphors,

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, Azobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_5$, Anilin, $C_6H_5.NH_2$,
Phosphinobenzol, $C_6H_5.PO_2$, Phosphobenzol, $C_6H_5P_2C_6H_5$, Phenylphosphin $C_6H_5.PH_2$,
Arsinobenzol, $C_6H_5AsO_2$, Arsenobenzol, $C_6H_5As_2C_6H_5$, Phenylamin (unbekannt),

sind bemerkenswerte Beziehungen vorhanden. Durch Ersatz des Hydroxyls der Metasäuren $PO_2.OH$ etc. durch Phenyl entstehen die Verbb. der ersten Vertikalreihe, sie sind nicht mehr sauer, der Muttersubstanz aber ähnlich, insofern Nitrobenzol wie NO_2OH, indifferent gegen W., Phosphino- und Arsinobenzol W. aufnehmen und entsprechend der Bildung von Metaphosphorsäure oder Metaarsensäure Dihydroxylsäuren liefern. Ihre Bildungsweise entspricht der der Metasäuren. Die Glieder der zweiten Reihe entstehen mit Ausnahme des Phosphobenzols durch Reduktion der vorigen Verbb. und gehen durch H oder Cl in Glieder der dritten Reihe über. Die grofse Affinität des Phosphors zum Sauerstoff bewirkt leicht Oxydation des Phosphins, ebenso wie sie die Reduktion des Phosphinobenzols hindert.

Über die den Nitrosoverbb. entsprechenden *Arsenosoverbb.* wird demnächst berichtet werden. (B. **25**. 1747—52. 13/6. [27/5.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. F. Holleman, *Über die Einwirkungsprodukte von Ammoniak und aromatischen Aminen auf Dinitrosacyle*. Bei fortgesetzter Einw. von kochendem Anilin auf *Diphenyldinitrosacyl* (**32**. I. 159. u. 588) bekommt Vf. schliefslich Diphenylharnstoff. Nun giebt nach STEINER (B. **75**. 518) Knallquecksilber mit Anilin Phenylharnstoff und Diphenylguanidin. Da bei der hohen Temperatur, bei welcher Vf. arbeitete, Phenylharnstoff mit Anilin leicht Diphenylharnstoff giebt, etwa gebildetes Diphenylguanidin aber nicht beständig ist, und andererseits Diphenyldinitrosacyl mit Ammoniak bei 100° Guanidin giebt, so liegen hier offenbar analoge Umsetzungen vor. Diphenyldinitrosacyl hat die Struktur: $\begin{matrix} C_6H_5CO-C=N-O \\ C_6H_5CO-C=N-O \end{matrix}$, daraus würde sich

für die *Knallsäure* die Formel $\begin{matrix} HC{=}N{-}O \\ HC{=}N{-}O \end{matrix}$ ergeben, welche nach Vf. auch leicht mit den Eigenschaften derselben in Einklang zu bringen ist. (Maandbl. Naturw. 1892. Juni 1899.) MUHLERT.

H. Hammerich, *Über die Einwirkung des Silbercyanids auf das Dibenzyl- und p-Ditolylharnstoffchlorid.* Es entstanden nicht Cyankohlensäureamide, sondern Doppelverbindungen dieser mit AgCN. *Dibenzylcyankohlensäureamidsilbercyanid*, $CN.CO.N(CH_2.C_6H_5)_2 + AgCN$, Nadeln, F. 165—167°; *Di-p-tolylcyankohlensäureamidsilbercyanid*, $CN.CO.N(C_6H_4.CH_3)_2 + 2AgCN$, Nadeln, F. 103°. Aus Benzyl-p-tolylharnstoffchlorid konnte eine entsprechende Verb. nicht erhalten werden. (B. **25**. 1827 bis 29. 13/6. [28/5.].) WAGNER.

F. Blum, *Thymolglykuronsäure.* Nach Beobachtungen des Vf. nimmt Harn nach grofsen Thymoldosen, mit HCl und unterchlorigsaurem Natron bis zum Verschwinden der Grünfärbung behandelt, eine gelbe Färbung an und trübt sich unter Abscheidung kleiner, weifslicher Krystalle, die ein Chlorsubstitutionsprod. der Thymolglykuronsäure darstellen. Vf. hat diese Substanz aus Thymolharn in gröfseren Mengen dargestellt und ihre Zus. und Eigenschaften untersucht. Als einfachster Ausdruck für die Zus. ergab sich $C_8H_{11}ClO_4$, indes mufs diese Formel wahrscheinlich auf $C_{16}H_{22}Cl_2O_8$ verdoppelt werden. Die *Dichlorthymolglykuronsäure* ist in k. W. unl. in A., Ä. etc. ll., F. 125—126°, $[\alpha]_D = -66°\,11'$. Ammoniakalische Silberlsg. wird von der Säure nicht reduziert, ebenso wenig alkal. Cu-Lsg. Das Ba-Salz der Säure ist $(C_{16}H_{21}Cl_2O_8)_2Ba$. Beim Erhitzen der Säure mit 15%iger Schwefelsäure bilden sich schwarze Flocken, und es geht *Dichlorthymol*, $C_{10}H_{12}Cl_2O$, über, dessen Menge indes zur weiteren Unters. zu gering war. In dem Destillationsrückstand läfst sich Glykuronsäure nachweisen. (Z. **16**. 514—24. 1/6. Freiburg. Chem.-med. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Augustus E. Dixon, *Isomerie unter den substituierten Thioharnstoffen.* Das Additionsprod. eines Thiocarbimids XNCS mit einem primären Amid YNH_2 ist identisch mit dem aus einem Thiocarbimid YNCS und einem Amid XNH_2 erhaltenen Prod. Für die sekundären Amine ist noch nicht nachgewiesen, ob dabei identische oder isomere Verbb. entstehen. In der früheren Mitteilung (**91**. II. 23. 375) waren zwei isomere Methylphenylbenzylthioharnstoffe beschrieben worden; für die entsprechenden aus Äthylthiocarbimid und Benzylanilin, resp. Benzylthiocarbimid und Äthylanilin erhaltenen Äthylphenylbenzylthioharnstoffe hat der Verfasser seitdem den Nachweis geführt, dafs sie isomer sind. Bei Erhitzung mit alkoholischem NH_3 unter Druck liefert das eine Produkt Äthylthioharnstoff und Benzylanilin, das andere Benzylthioharnstoff und Äthylanilin. Ein drittes Isomeres entsteht aus Phenylthiocarbimid und Äthylbenzylamin und bildet durchsichtige, in Wasser unl., in h. A., Chlf., CS_2 und Bzl. ll. Säulen vom F. 94—95°. Ein Isomeres von GEBHARDT's Dimethylphenylthioharnstoff (aus $CH_3.NCS$ und $CH_3.NH.C_6H_5$), F. 114°, wurde durch Einw. von C_6H_5NCS auf $(CH_3)_2NH$ in langen weifsen Prismen vom F. 134—135° erhalten; es ist wl. in sd. W., sll. in h. A. und bildet beim Kochen mit Anilin Dimethylamin und Thiocarbanilid. (LChS. [19/5.*]; ChN. **65**. 296.) BODLÄNDER.

F. Stanley Kipping, *Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{12}$ aus Phenylpropionsäure.* Im Anschlufs an die Untersuchungen (**91**. I. 17) über die Einw. von Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren wollte der Vf. prüfen, ob aromatische Verbb. unter ähnlichen Bedingungen Ketone liefern. Bei Erwärmung von Phenylpropionsäure mit P_2O_5 entsteht eine harzige, rotbraune Masse, aus der bisher drei Verbindungen isoliert wurden.

1. Ein KW-stoff, der nach der Umkrystallisation aus h. Xylol bei der Analyse Zahlen gab, die zur empirischen Formel C_3H_2 führten. Der KW-stoff krystallisiert

in hellgelben Tafeln, schm. nicht bei 250° und ist in den meisten Lösungsmitteln unl., nur wl. in sd. Xylol; es löst sich in h. konz. H_2SO_4 unter Bildung einer in W. ll. Sulfosäure. Bei längerem Kochen mit einem Gemisch aus Kaliumbichromat und H_2SO_4 wird der KW-stoff in eine tiefgelbe Verb. verwandelt, die wahrscheinlich ein Chinon ist und die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_2$ hat; der Körper läfst sich, da er in allen Lösungsmitteln unl. ist und nur wl. in kochendem Xylol, nicht ganz rein darstellen. Ein Dibromderivat der Zus. $C_{18}H_{10}Br_2$ entsteht bei Behandlung des KW-stoffes mit Brom und krystallisiert aus Xylol in feinen Nadeln, die bei 300° noch nicht schm.

2. Eine zweite Verb. entsteht nur in geringer Menge, es ist wahrscheinlich ein Keton, von dem nur das Hydrazon rein dargestellt werden konnte. Es hat die Zus. $C_{15}H_{14}N_2$, bildet gelbe Nadeln, schm. bei 127—128° unter Zers. und wird bei Erhitzung mit konz. HCl in eine farblose stickstoffhaltige, krystallinische, in W. unl. Verb. vom F. 245° übergeführt. Der Vf. glaubt, dafs die dem Hydrazon zu Grunde liegende Verb. die Formel $C_6H_4<\overset{CH_2}{CO}>CH_2$ besitzt. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, dafs bei Behandlung von Phenylpropionsäure mit Phosphorpentachlorid behufs Darst. des Chlorids $C_6H_5.CH_2.CH_2.COCl$ u. Erwärmung der äth. Lsg. des Chlorids mit Aluminiumchlorid ein in Natriumcarbonat unl. Öl erhalten wurde, welches bei Behandlung mit Phenylhydrazin ein Hydrazon liefert, das mit dem oben beschriebenen identisch ist.

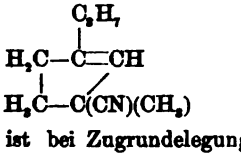
3. Das dritte Prod. der Einw. von P_2O_5 auf Phenylpropionsäure scheint ein organisches Derivat der Phosphorsäure zu sein. (LChS. [19/5.*]; ChN. **65**. 294—95.) BODLÄNDER.

Wilhelm Wachter, *Beiträge zur Kenntnis des Desaurins.* Durch Nitrierung in schwefelsaurer Lsg. wurde erhalten $C_{13}H_9SN_3O_8$(?), bei direkter Nitrierung entsteht $C_{11}H_8.N_3SO_{10}$ neben m-Nitrobenzoësäure. Anilin spaltet das Desaurin zu Desoxybenzoin und Triphenylguanidin. Erhitzt man länger, so tritt noch Benzil und Benzanilid auf. — Zur Darstellung des *Desoxybenzoins* erhitzt Vf. je 50 g Benzoin mit A. und viel Zn auf dem Wasserbade und leitet einen andauernden HCl-Strom ein. (B. **25**. 1727—32. 13/6. [25/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. H. Long, *Einige Versuche über amerikanisches Terpentinöl.* Der Vf. beschreibt die Methoden der Gewinnung des amerikanischen Terpentinöls und bespricht die Verfälschungen desselben. Dieselben kommen nur selten im Grofshandel vor; am häufigsten ist unter ihnen die Beimengung von leichten Petroleum-KW-stoffen, seltener die von Harzsprit, Harzöl oder Baumwollsamenöl. Von den Mitteln zur Erkennung von Verfälschungen gestattet die Bestimmung von D. den Nachweis von leichten KW-stoffen. D^{15}_{15}. des käuflichen amerikanischen Terpentinöls ist 0,8656—0,8748, des frisch destillierten 0,8622—0,8655. Das reine Terpentinöl fängt bei 155—156° an zu sieden, und 85% gehen bei 155—163° über; dadurch lassen sich bei fraktionierter Destillation Beimengungen leicht erkennen. Der Entflammungspunkt des reinen Öls ist 33° und wird durch Beimengung leichter KW-stoffe erheblich herabgedrückt. Die nach der Methode von VICTOR MEYER festgestellte DD. des Terpentinöls schwankt zwischen 4,66—4,68 bei frisch destillierten Proben; die Bestimmung des DD. der Prodd. der fraktionierten Destillation von verdächtigen Proben ist in manchen Fällen zum Nachweis von Verfälschungen wertvoll. Für den quantitativen Nachweis von Petroleumprodd. im Terpentinöl ist die von Burton (**90**. I. 882) vorgeschlagene Oxydation mit HNO_3 am zweckmäfsigsten. (JACh. **6**. 1—9. Chicago. 28/12. 91.) BODLÄNDER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 19. Abhandlung. *Studien in der Campher- und Fenchonreihe.* (Siehe **91**. I. 77; II. 166.)

Mit der Entdeckung des Fenchons ist die Frage nach der Konstitution des Camphers in eine neue Phase getreten. Da beide Verbb. sich im Verhalten äufserst ähneln, mufs dieses auch hinsichtlich des atomistischen Baues der Fall sein. Vf. nahm nun bei der Unters. der Verbb. des Camphers und des Fenchons besonders auf jene Rkk. des Camphers Rücksicht, deren Erklärung aus der BREDT'schen Formel nur eine gezwungene ist, wozu das Verhalten des Campheroxims gegen W. abspaltende Mittel gehört, wobei das Nitril $C_{10}H_{15}CN$ und aus diesem die Campholensäure gewonnen wird. Sowohl das aus dem Fenchonoxim, $C_{10}H_{16}NOH$, durch Wasserabspaltung erhältliche *Fenchonitril*, $C_{10}H_{15}N$, (K. 217—218°; $^nD.^{20}$ 1,46108), als auch das analog entstehende *Campheronitril*, $C_{10}H_{15}N$, (K. 226—227°; $^nD.$ 1,46648) sind ungesättigt, addieren je 1 Mol. HCl, HBr, HJ, und zeigt auch das optische Verhalten, dafs beide je eine Äthylenbindung enthalten. — Alkoh. Kali führt das Fenchonitril nur zum Teil in *Fencholensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, (K. 260—261°; $D.^{16}$ 1,0045; $^nD.$ 1,4768, Öl, l. in Ä.) über, indem zum gröfsten Teil *α-Isofenchonoxim*, $C_{10}H_{17}NO$ (F. 113—114°, blättrige Krystalle), gebildet wird. Letzteres wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in das isomere *β-Isofenchonoxim*, $C_{10}H_{17}NO$, (F. 137°, Krystalle aus A.) verwandelt. Kaliumpermanganat oxydiert das *β*-Isofenchonoxim zu Dimethylmalonsäure, dem Oxydationsprod. des Fenchons. — Die *Fencholensäure* (K. 260—261°) und die *Campholensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, (K. 258—261°; $D.^{19}$ 0,9920; $^nD.$ 1,47125), sind beide ungesättigte Säuren, von welchen die erste durch $KMnO_4$ in alkal. Lsg. in der Kälte zu einer sirupförmigen Säure, die zweite hierbei zu einer scheinbar einbasischen Säure, $C_{10}H_{18}O_4$, (F. 144—145° durchsichtige Krystalle aus h. W.) oxydiert werden. Da die Campholensäure bei der Reduktion einen gesättigten KW-stoff, C_9H_{18} (oder $C_{10}H_{20}$?), (K. 135—140°), liefert, so ist in derselben noch eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome und nur eine Äthylenbindung vorhanden. Das Gleiche gilt für die Fencholensäure. Hieraus folgt, dafs auch das Camphonitril und Fenchonitril noch eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome besitzen, und würde dem Camphonitril etwa die Formel:



zukommen. Campher und Fenchon, sowie die zugehörigen Oxime sind gesättigte Verbb., und erfolgt demnach die Entstehung einer Äthylenbindung bei dem Übergang von Oxim in Nitril. Warum und wie die hierbei eintretende Bindungsverschiebung erfolgt, ist bei Zugrundelegung der BREDT'schen Campherformel nicht klar, und ist daher die Frage nach der Konstitution des Camphers noch nicht gelöst. Es bedarf hierzu noch eines Einblickes in das Verhältnis des Camphers einerseits zum Fenchon, andererseits zur Campholensäure. (A. **269**. 326—47. 9/5. Göttingen. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

Adolf Baeyer, *Synthese des Dihydrobenzols.* Aus jedem der beiden Chinite (**92**. I. 700) entsteht ein Gemenge von Cis- und Trans-p-dibromhexamethylen, deren jedes mit Chinolin erhitzt in *Dihydrobenzol*, K. 81°, übergeht. Diese Verb. scheint der einfachste Repräsentant der Gruppe von Terpenen zu sein, zu denen das Citronenöl gehört. (B. **25**. 1840—41. 13/6. [2/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

WAGNER.

P. Cazeneuve, *Neue Devivate des Amethylcamphonitroketons* (vgl. **92**. I. 779). 1. *Natriumderivat*, $C_9H_{10}Na(NO_2)O$. Man löst das Nitroketon auf dem Wasserbade mit der entsprechenden Menge Natron und konzentriert. Es bilden sich zinnoberrote Schüppchen, die sich in W. und A. l. Die wss. Lsg. giebt auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge einen krystallinischen Nd., der aus der Mononatriumverb. besteht, die aber, in dieser Weise abgeschieden, 2 Mol. Krystallwasser enthält. — 2. *Äthyl- und Natriumäthylderivat.* Man erhält die Verb. $C_9H_{10}(C_2H_5)(NO_2)O$ durch

Umsetzung der Alkaliverb. mit Jodäthyl bei 130°, sirupartige Fl., unl. in W., l. in A. und Ä. Behandelt man diese Verb. mit Natriumäthylat, so bildet sich Ä. und das unter 1 angeführte Natriumderivat, gleichzeitig entsteht aber auch A. und ein Natriumäthylderivat. Die Rk. verläuft also nach folgenden beiden Gleichungen:

$$C_9H_{10}(C_2H_5)(NO_2)O + C_2H_5.ONa = C_9H_{10}Na(NO_2)O + C_2H_5.O.C_2H_5$$
$$C_9H_{10}(C_2H_5)(NO_2)O + C_2H_5.ONa = C_9H_9Na(C_2H_5)(NO_2)O + C_2H_5.OH.$$

Die Natriumäthylverb. bildet sich noch leichter durch Einw. von Na auf das Äthylderivat $C_9H_{10}(C_2H_5)(NO_2)O$. — 3. *Acetyl- und Acetylnatriumderivat.* Das Acetylderivat entsteht durch Einw. von Chloracetyl auf die Na- oder K-Verb. des Nitroketons, hexagonale gelbe Krystalltafeln, die bei 65° schm. und lange überschmolzen bleiben, Zus. $C_9H_{10}(C_2H_3O)(NO_2)O$. In Berührung mit Natriumäthylat bildet sich Essigäther und die Natriumverb. des Nitroketons nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}(C_2H_3O)(NO_2)O + C_2H_5.ONa = C_9H_{10}Na(NO_2)O + C_2H_5.O.C_2H_3O.$$

Bei Behandlung der Acetylverb. mit Na entsteht die Verb. $C_9H_9Na(C_2H_3O)(NO_2)O$, l. in W., ll. in A. In der wss. Lsg. tritt allmählich Zers. in das Nitroketon und in Natriumacetat ein.

Bei der Einw. von Na auf das acetylierte Nitroketon scheint dieses auch noch eine andere Umwandlung zu erfahren, indem der H auf die CO-Gruppe des Kerns oder der Acetylgruppe wirkt und diese in COH umwandelt. (BPar. [3.] **7**. 327—31. 5/6.)
SACHSSE.

P. Cazeneuve, *Färbevermögen des Amethylcamphonitroketons.* Das Amethylcamphonitroketon sieht goldgelb aus und färbt Wolle u. Seide ohne Beizen in wss.-alkoh. Lsg. Mit gewöhnlichem W. gekocht, zers. es das Ca-Carbonat des W., giebt eine Lsg. von der Färbung der Dichromate und färbt Wolle und Seide in der Siedehitze ebenso. Es färbt auch bei Gegenwart von Weinsäure, aber nicht im alkal. Bade. (BPar. [3.] **7**. 331—32. 5/6.) SACHSSE.

L. Balbiano, *Oxydation der Camphersäure.* Nach den Verss. des Vf. oxydiert sich Camphersäure bei gewöhnlicher Temperatur mit übermangansaurem Kali in alkal. Lsg. langsam zu etwas Oxalsäure und dem Hauptprod. der Rk., einer Säure $C_9H_{16}O_6$, während Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ ist. Man l. 10 g der Champhersäure in W., dem man 5 g Natron zusetzt, und setzt eine k. wss. Lsg. von 22 g Permanganat und dann soviel W. hinzu, daſs das Volum der ganzen M. 1 l ausmacht. Dann überläſst man das Ganze sich selbst. Schon nach 15—20 Stunden zeigt sich ein Absatz von Manganoxyd, die vollständige Entfärbung tritt aber erst nach ungefähr 1 Monat ein. Die Mengen von Camphersäure und Permanganat stehen im Verhältnisse $C_{10}H_{16}O_4$ zu 6 Atomen O. Die vom Manganoxyd abfiltrierte Fl. wird dann konzentriert, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Ä. ausgezogen. Nach Verdampfung desselben bleibt eine halbfeste krystallinische M., die in h. W. gelöst wird. Beim Erkalten krystallisiert unveränderte Camphersäure aus. Die Mutterlaugen hiervon sättigt man mit Baryt in schwachem Überschusse und fällt die filtrierte und konzentrierte Lsg. der Barytsalze mit 95%igem A. Der erhaltene Nd. wird einer weiteren umständlichen Reinigung unterworfen und zeigt dann die Zus. $C_9H_{14}O_6Ba$. Aus diesem Salze, sowie aus dem Bleisalze kann die Säure als schwach gelblich gefärbte, dicke, in allen Mitteln l. Fl. abgeschieden werden. (RAL. [5.] **1**. 278—84. [8/5.*].) SACHSSE.

Richard Mayer, *Zur Kenntnis der aus Berberin entstehenden Pyridincarbonsäuren.* FÜRTH hat (1881) aus Berberonsäure eine als *Beronsäure* bezeichnete Pyridindicarbonsäure erhalten, deren Identität mit keiner der bekannten theoretisch möglichen 6 Pyridindicarbonsäuren bisher festgestellt wurde. Durch Oxydation von Berberin durch HNO_3 wurde Berberonsäure dargestellt, deren Eigenschaften mit

denen des Ausgangsmaterials von FÜRTH bis auf F., der zu 234—235° statt 243° gefunden wurde, übereinstimmte. Zur Darstellung der Beronsäure wurde Berberonsäure mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid in geschlossenen Röhren 6 Stunden auf 160° erhitzt. Die Eigenschaften der erhaltenen Beronsäure, $C_7H_5NO_4$, stimmen mit den von FÜRTH angegebenen bis auf F. überein, als welcher 249° statt 263° gefunden wurde. Durch die Darstellung der gut krystallisierenden HCl-Verb. der Beronsäure, $C_7H_5NO_4.HCl$, welche von KÖCHLIN gemessen wurde, wurde deren Identität mit der durch VON LANG früher krystallographisch untersuchten HCl-Verb. der *Cinchomeronsäure* festgestellt.

Die Cinchomeronsäure ist als Prod. der Zers. von 3 Pyridintricarbonsäuren möglich, welche in Stellung β und γ je ein Carboxyl haben. Da die Berberonsäure mit schwefelsaurem Eisen die rote Rk. giebt, muſs die dritte Carboxylgruppe dem Stickstoff benachbart sein. Da die Pyridintricarbonsäure $\alpha\beta\gamma$ mit Berberonsäure nicht identisch ist, müssen die Carboxyle der letzteren die Stellung $\alpha'\beta\gamma$ haben. Durch eine Spaltung des Dinatriumsalzes der Berberonsäure bei Erhitzung mit Chinolin und Diphenylamin Prodd. zu erhalten, die diese Struktur bestätigen, gelang nicht, da dabei eine tiefergehende Zers. unter Bildung von Pyridin und CO_2 erfolgt. — Bei der Oxydation von Berberin entsteht nach WEIDEL ein gelber Körper, der für ein Nitroprod. gehalten wurde; eine nähere Unters. desselben ergab, daſs Cinchomeronsäure vorliegt. — Die Annahme von PERKIN (**89**. I. 77. 323), daſs das Berberin als ein Derivat des Isochinolins zu betrachten sei, wird durch die Bildung von Cinchomeronsäure unterstützt, da auch Isochinolin resp. dessen Derivate bei der Oxydation Cinchomeronsäure liefern. (MCh. **13**. 344—56. Wien I. Univ.-Lab. [17/3.*].) BODLÄNDER.

Fritz Blau, *Über das αβ-Dipiperidyl.* Das *αβ-Dipiperidyl* wurde von neuem vom Phenanthrolin ausgehend dargestellt und durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisation des Chlorhydrats gereinigt. Die gereinigte Base $C_{10}H_{20}N_2$ besitzt andere Eigenschaften, als in der vorläufigen Mitteilung (**91**. I. 544) angegeben worden war. Sie hat F. 68—69°, K. 268—269°, ihr Chlorhydrat ist luftbeständig, ihr Platinat schm. bei 238°, ihr Aurat bei 212°, ihre Nitrosoverb. bei 288°, und die Base ist dadurch wesentlich von dem Hexahydronicotin verschieden, welche LIEBRECHT aus Nicotin erhalten hatte. Mit Benzoylchlorid reagiert *αβ*-Dipiperidyl unter Bildung eines Benzoylamids, mit Benzolsulfochlorid unter Bildung von Benzolsulfodipiperid. Mit CS_2 entsteht eine Verb. der wahrscheinlichen Formel $(C_{10}H_{20}N_2)CS_2$.

Bei der Reduktion von Nicotin, die genau nach den Vorschriften von LIEBRECHT ausgeführt wurde, entsteht ein Gemisch von zwei Körpern, deren einer bei 243—245° (korr.) sd. u. ein schwerl. Platinat vom F. 218° bildet; das Aurat hat F. 187°. Die freie Base und das Platinat giebt bei der Analyse Zahlen, die nicht auf die Formel $C_{10}H_{20}N_2$, sondern auf die Formel $C_{11}H_{22}N_2$ stimmen. Es muſs angenommen werden, daſs das angewandte Nicotin eine bisher unbekannte Verunreinigung, vielleicht ein Methylnicotin enthält; doch konnte ein solches bisher nicht darin aufgefunden werden. Aus dem ll. Chloroplatinat wurde eine höher sd. Base erhalten, die von dem synthetischen *αβ*-Dipiperidyl verschieden, aber noch nicht rein dargestellt worden ist. (MCh. **13**. 330—43. Wien I. Univ.-Lab. [7/4.*].) BODLÄNDER.

Sydney Ringer, *Einwirkung von Calciumchlorid auf Eiweiſs.* Vf. hat das Verhalten stark verd. Eieralbumins untersucht, 25 ccm Eiereiweiſs mit 200 ccm W. So stark verd. Eiweiſslsg. gerinnt bekanntlich beim Kochen nicht, sie wird bloſs etwas milchig. Setzt man solchen Lsgg. $CaCl_2$ in genügender Menge zu, so tritt beim Erhitzen Gerinnung ein, wobei die Schnelligkeit der Temperatursteigerung von Einfluſs ist. Bevor kleinste Teilchen sichtbar werden, wird die Lsg. etwas gallertig. Die $CaCl_2$-Lsg. befördert die Aggregation der kleinsten Teilchen zu gröſseren Flocken, $BaCl_2$ und $MgSO_4$ wirken in ähnlicher Weise. Wenn auch verd. Eiweiſslsg. beim

Kochen nicht gerinnt, so tritt doch eine Veränderung des Eiweifses ein. Die Eiweifslsg. ist durch das Kochen in eine Alkalialbuminatlsg. verwandelt. SOLDNER hat die Angaben von HAMMARSTEN bestätigt, dafs sich das Milchcaseïn (vom Vf. Caseïnogen genannt, vgl. **92**. I. 172) wie eine Säure verhält und mit Kalk sich verbindet, er nimmt dreierlei Verbb. an, eine alkal., neutrale und saure Verb. Nur die saure Verb. gerinnt in der Hitze bei um so niederer Temperatur, je gröfser der Säuregehalt ist. Im Anschlufs an dieses zeigt Vf., dafs durch Essigsäure sauer gemachte Milch in der Hitze gerinnt und diese Gerinnung durch $CaCl_2$ begünstigt wird. Für diese Gerinnung der angesäuerten Milch in der Hitze ist der Kalk unumgänglich notwendig. (The journ. of physiol. **12**. 378. CPh. **6**. 133—36. 4/6.) SACHSSE.

Hugo Winternitz, *Verhalten der Milch und ihrer wichtigsten Bestandteile bei der Fäulnis.* Es ist eine Erfahrung des täglichen Lebens, dafs die Milch an sich wenig oder gar keine Neigung zur Fäulnis hat, und dafs sie auch Substanzen, die sonst der Fäulnis leicht anheimfallen, wie z. B. Fleisch, bis zu einem gewissen Grade vor der Fäulnis schützt. Man könnte diese Einw. der Milch den Säuren zuschreiben wollen, die bei den fermentativen Spaltungsprozessen in der Milch so reichlich frei werden. Allein die Unters. von HIRSCHLER (**86**. 581) über die Beeinflussung von Fäulnisvorgängen durch Kohlehydrate, bei denen die Verhältnisse ähnlich liegen, haben gezeigt, dafs diese fäulnishemmende Wirkung der Kohlehydrate auch dann erhalten bleibt, wenn die Säurewirkung in geeigneter Weise ausgeschlossen wird. Bei der Fäulnis des Eiweifses entstehen anfänglich dieselben Prodd., die auch bei der Pankreasverdauung unter Ausschluſs der Fäulnis entstehen, nämlich Albumosen, Leucin, Tyrosin und Ammoniak. Die Zers. geht aber bei der Fäulnis alsbald rasch weiter und liefert namentlich Oxysäuren, Phenol, Indol, Skatol, flüchtige Fettsäuren und eine Reihe von Gasen. Nach NENCKI ist für die Fäulnisvorgänge namentlich charakteristisch die Entstehung von Indol, und SALKOWSKI schliefst, dafs in Fll., die nach 24 Stunden (unter Bedingungen, die Fäulnis begünstigen) kein Indol enthalten, eine wesentliche bakteritische Eiweifszers. nicht stattfindet. Diese Substanzen sind es also namentlich, die bei der vorstehenden Unters. berücksichtigt werden mufsten. Aufserdem hat den Vf. noch der Nachweis eines seiner Natur nach wenig bekannten Körpers beschäftigt, der mit Chlor- oder Bromwasser eine purpurrote Färbung oder Fällung giebt, Bromkörper, Tryptophan, Proteïnochromogen oder Proteïnochrom genannt. Nach allen bisherigen Erfahrungen deutet die Anwesenheit des Bromkörpers auf einen tiefen Zerfall des Eiweifses unter gleichzeitiger Bildung von Leucin und Tyrosin hin, und es spricht daher die Gegenwart dieses Körpers unbedingt für die Anwesenheit von Leucin und Tyrosin, deren Nachweis, namentlich bei geringen Mengen, ungleich schwieriger zu führen ist.

Die Einw. der Milch auf die Fäulnisvorgänge aufserhalb des Organismus, namentlich auf die faulige Zers. der Eiweifskörper, mufs nach dem Ergebnis der Verss. als eine im hohen Grade fäulnisverzögernde charakterisiert werden. Der Bildung der ersten und letzten Spaltungsprodd. der Eiweifskörper wird der gröfste Widerstand geleistet und selbst bei Anwesenheit von Wasserstoff in statu nascendi kommt es noch lange nicht zur Bildung von Indol, Skatol und Phenol. Dieser Einfluſs beruht auf der Ggw. des Milchzuckers und macht sich unabhängig von der durch die Spaltung des Milchzuckers bedingten Säurewirkung geltend. Ob nun, wie HIRSCHLER (l. c.) meint, die rasche Spaltung, welche die Kohlehydrate erfahren, die Bakterien vollauf in Anspruch nimmt, so dafs das Eiweifs zunächst keine tiefgehende Zers. erleidet, oder ob die Bakterien, welche die Kohlehydrate spalten, die Eiweifsbakterien direkt schädlich beeinflussen, läfst sich wohl kaum entscheiden, ehe die Verss. nicht nach der bakteriologischen Seite eine Ergänzung erfahren.

In derselben Weise und in demselben Umfange beeinfluſst die Milch auch die Darmfäulnis und bewirkt einerseits eine entschiedene Verminderung der Ätherschwefel-

säuren im Harne, andererseits das Fehlen, beziehungsweise die Verminderung der letzten Eiweifsspaltungsprodd. in den Fäces, vermindert also dadurch den Zerfall der Eiweifssubstanzen in Prodd., die für den Organismus wertlos, möglicherweise sogar schädlich sind. Der sogen. Bromkörper ist im Darm vom Eintritt des ductus pancreaticus nachweisbar. Er entsteht in den oberen Darmabschnitten durch die Fermentwirkung des Pankreassaftes, in den unteren Darmabschnitten möglicherweise auch durch Fäulnis. Im unteren Abschnitte des Dickdarmes und in den Fäces ist er nicht enthalten; er wird vom Darme aus vollständig resorbiert und verhält sich auch hierin nicht wesentlich anders, als Leucin und Tyrosin, mit denen er gleichzeitig entsteht. (Z. **16**. 460—87. 1/6. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

H. Helbing und **F. W. Passmore**, *Zur Kenntnis der Eucalyptusöle.* Die Unterss. von 7 Eucalyptusölen aus Australien, Kalifornien, Spanien und Frankreich, die zur Influenzazeit auf den Londoner Markt kamen, bestätigten die frühere Beobachtung, daſs das australische Öl das meiste Eucalyptol, 32—58%, enthält. Ein französisches Öl enthielt überhaupt kein Eucalyptol, ein kalifornisches nur 1,8%, ein 45,8% Eucalyptol enthaltendes spanisches Öl war reich an Aldehyden — die ein gutes Eucalyptusöl nicht enthalten soll — und schied bei der Destillation einen flockigen Nd. aus, der aus Chlf. in schmalen Nadeln, F. ca. 250°, krystallisierte und ein limettinähnlicher Körper zu sein schien. Phellandren fand sich nicht in den untersuchten Ölen. Bei der fraktionierten Destillation zeigte es sich, daſs mit dem K. entweder die Linksdrehung der Fraktionen zunimmt, oder die Rechtsdrehung abnimmt und schlieſslich in Linksdrehung umschlägt. Die niederen Fraktionen enthalten vermutlich Dextropinen, die höheren dagegen linksdrehendes Limonen und Polyterpene; die Br-Verbb. dieser Körper wurden in einzelnen Fällen dargestellt. (PZtg. **37**. 383. London.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

W. P. Barba, *Die Anwendung von Asbest bei der Filtration.* Wie für die Filtration des aus Eisen ausgeschiedenen Kohlenstoffs (**92**. II. 58) wendet man den Asbest auch zur *Abscheidung der Kieselsäure* für die Manganbestimmung im Eisen an. Man l. 5 g Stahl in 80 ccm HNO_3, D. 1,20, und kocht zur Hälfte ein, fügt dann 75 ccm konz. HNO_3 zu, kocht 5 Minuten, giebt etwa 5 g Kaliumchlorat hinzu, kocht bis Fällung eintritt, nimmt das Glas vom Feuer, setzt eine Suspension von Asbest in HNO_3 hinzu, kühlt ab, filtriert durch Asbest, wäscht zweimal mit HNO_3, dann mit W., bis die Säure entfernt ist, bringt den Nd. in das Glas zurück, fügt Ferrosulfat hinzu und führt die Titration wie gewöhnlich aus. Die Ggw. des Asbests erleichtert die Filtration und die Lsg. des Nd. in Ferrosulfat sehr. (JACh. **6**. 35.) BODLÄNDER.

Joseph S. Stillwell und **Peter T. Austen**, *Die Verwendung des elektrischen Lichtbogens für quantitative chemische Analyse.* Als Stromquelle für die Elektrolyse empfiehlt der Vf. die in jedem gröſseren Laboratorium (Amerikas) zur Beleuchtung vorhandene Stromleitung und giebt die Mittel an, durch Einschaltung von Glühlichtern und Nebenleitungen die Stromstärke auf das in jedem Falle gewünschte Maſs zu reduzieren. (JACh. **6**. 128—40. RUTGERS College.) BODLÄNDER.

C. Luckow, *Über Maſsanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungsmethoden mit Ferro- und Ferricyankalium. Ein Beitrag zur näheren Kenntnis der Ferro- und Ferricyanmetalle.* IV. (Forts. von **92**. I. 506.) In vorliegender Arbeit behandelt Vf. das Verhalten der häufiger vorkommenden Metalle gegen titrierte Ferro- und Ferricyankaliumlsgg. Auffallende Rkk. treten bei diesen Umsetzungen

besonders durch die Affinität des Cl zum K auf, bei Ggw. von NH_4Cl, sogar in saurer Lsg., derart, daſs NH_4 statt des K in den Nd. eintritt. — Vollständig abgeschieden werden durch Ferro- und Ferricyankaliumlsgg. nur die Metalle der 4. u. 5. u. ein Teil der 6. Gruppe. Lsgg. der Metalle der 2. Gruppe liefern nur in konz. neutralen oder schwach sauren Lsgg. Ndd., und zwar nur mit dem Ferrosalz. Vollständig ist die Fällung auch in den ammoniakalischen und NH_4Cl-haltigen Lsgg., niemals. Mg giebt unter letztgenannten Bedingungen noch Trübungen in einer Verd. 1:800. Die Metalle der 3. Gruppe werden durch Ferro- oder Ferricyankalium gefällt. Das Verhalten des Mg ist — wie MOLDENHAUER bei der Zn-Bestimmung bereits gethan hat — bei der Bestimmung der Metalle anderer Gruppen zu berücksichtigen. — Wählt man die Konz. der Ferro- und Ferricyankaliumlsgg. so, daſs 1 l davon $^1/_{20}$ Mol. oder $^1/_6$ Aq. = 42,2 g Ferrocyankalium oder 32,9 g Ferricyankalium enthält, so entsprechen die von 1 ccm gefällten Metallmengen der 4., 5. und 6. Gruppe den Atommengen des Metalls, die in den Nd. eingehen. Das Metall tritt je nach seiner Valenz an die Stelle von meist 4 oder 6, selten von 2 oder 8 Atomen K in dem K_4FeCy_6, während in den mit $K_6Fe_2Cy_{12}$ erhaltenen Ndd. meist alle 6 At. K durch Metall ersetzt werden. Bei Ggw. von NH_3 oder NH_4Cl erleidet diese Regel, wie schon eingangs erwähnt wurde, eine Ausnahme. Aus Cu-Lsgg. werden unter verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedene Cu-Mengen gefällt, von 4 Molekülen K_4FeCy_6 z. B. 12, 11, 10 und 9 At. Cu. Die Ndd., die Vf. untersucht, hatten folgende Zus. im wasserfreien Zustande:

I. $K_2Cu_3(FeCy)_2$;
II. $Cu_3Fe_2Cy_{12}$;
III. $3[K_2Cu_3(FeCy_6)_2] + K_4Cu_2(FeCy_6)_2$;
IV. $K_2Cu_3(FeCy_6)_2 + K_4Cu_2(FeCy_6)_2$ und
V. $K_2Cu_3(FeCy_6)_2 + 3[K_4Cu_2(FeCy_6)_2]$.

In den Ndd. mit 4 At. K wird bei Ggw. von NH_4Cl die Hälfte der K-Atome durch NH_4 ersetzt. Wie beim Cu werden auch bei Fällung des Co, Ni, Fe, Mn u. U mit K_4FeCy_6 Doppelverbb. erhalten, bei Ggw. von NH_4Cl aus sauren und neutralen Lsgg. jedoch stets Verbb. der einfachen Zus. $K_2(NH_4)_2Me_2(FeCy_6)_2$. — Aus Hg-Salzen scheidet 1 Mol. K_4FeCy_6 stets 5 At. Hg aus, während die Bildung von Ferrocyanqueksilbersalz nur 4 At. Hg erfordert. K_4FeCy_6 wird teilweise zers. durch Hg-Salze, vielleicht im folgenden Sinne:

$$K_3(FeCy_6)_2 + 5HgCl_2 = 8KCl + FeCl_2 + FeCy_6 + 5HgCy_2.$$

Das Hg-Salz ist sehr zers.; beständiger ist das Hg_2-Ferrisalz.

Zum Tränken des Tüpfelpapiers für saure oder neutrale Lsgg. dient eine Mischung von MOHR'schem Salz mit etwas $FeCl_3$-Lsg., für ammoniakalische Lsgg. eine mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von Cu-Acetat.

Eine Lsg. von 42,2 g *Ferrocyankalium* (= $^1/_{20}$ Mol.) in 1 l W. fällt pro ccm:

1. Zn; in saurer Lsg. 0,00975 g; in neutraler Lsg. bei Ggw. von NH_4Cl 0,0081 g; in ammoniakal. Lsg. bei Ggw. von NH_4Cl 0,0130 g.

2. Ni; in saurer u. neutraler Lsg. bei Ggw. von NH_4Cl 0,00586 g; in ammoniak. Lsg. bei Ggw. von NH_4Cl 0,00586 g; in $(NH_4)HCO_3$-Lsg. 0,0065 g.

3. Co; in saurer Lsg. 0,0073 g; in saurer oder neutraler Lsg. bei Ggw. von NH_4Cl 0,00586 g; in ammoniakal. Lsg. bei Ggw. von NH_4Cl 0,0073 g, ebenso in $(NH_4)HCO_3$-Lsg..

4. Mn; in saurer Lsg. 0,00685 g; in schwach saurer oder neutraler Lsg. bei Ggw. von NH_4Cl 0,0062 g; in ammoniakal. Lsg. bei Ggw. von NH_4Cl 0,0062 g.

5. Fe^{II}; in saurer u. neutraler Lsg. 0,007, bei Ggw. von NH_4Cl 0,0056 g.
Fe^{III}; in saurer Lsg. auch bei Ggw. von NH_4Cl 0,007 g.

6. Ur; in saurer Lsg. 0,030 g.

7. Cu; in frischen sauren und neutralen Chlorid- und Nitratlsgg. 0,00948 g; bei Ggw. von NH_4Cl in solchen wie in Sulfatlsgg. 0,0079 g. — In alten sauren oder neutralen verd. Chlorid- oder Nitratlsgg. 0,0087 g. — In mit $(NH_4)HCO_3$ bis zur Wiederlsg. versetzten Sulfatlsgg. 0,0087 g. — In frisch bereiteten Sulfat-, Chlorid- und Nitratlsgg. in $(NH_4)HCO_3$ bei Ggw. von NH_4Cl 0,0079 g.

8. Ag; in saurer und neutraler Lsg. 0,0323 g; in mit $(NH_4)HCO_3$ bis eben zur Wiederlsg. des Nd. versetzten Lsgg. 0,0323 g.

9. Hg^{I}; in saurer und fast neutraler Lsg. 0,0499 g.

Hg^{II}; in saurer und fast neutraler Lsg. 0,0499 g.

10. Bi; in saurer oder fast neutraler Lsg. 0,0208 g.

11. Cd; in saurer und neutraler Lsg. 0,0223 g.

12. Pb; in neutraler oder mäßig saurer Lsg. 0,04128 g.

13. Sn^{II}; in neutraler oder saurer Lsg. 0,00294 g.

Sn^{IV}; in saurer Lsg. 0,01176 g; in verd. mit verd. H_2SO_4 angesäuerten Lsgg. des $SnCl_4$ nach dem Sd. und Erkalten 0,0176 g.

14. Sb. Brauchbare Resultate wurden nicht erhalten.

15. Au, Pt, As: keine Ndd.

1 ccm $^1/_{20}$ *Ferricyankaliumlösung* fällt:

1. Zn; in neutraler und saurer Lsg. 0,00975 g, auch in NH_3-Lsg., nicht in $(NH_4)HCO_3$-Lsg.

2. Ni; in neutraler und saurer Lsg. 0,0088 g, auch in $(NH_4)HCO_3$-Lsg., nicht in NH_3-Lsg.

3. Co; in saurer und neutraler Lsg. 0,0088 g.

4. Mn; nur in NH_3- oder $(NH_4)HCO_3$-haltigen Lsgg. entstehen Ndd.; 0,0096 g.

5. Fe^{II}; in saurer und neutraler Lsg. 0,007 g, bei Ggw. von NH_4Cl 0,0056 g.

6. Cu; in sauren u. neutralen frisch bereiteten Sulfatlsgg. 0,00948 g, in gestandenen Lsgg. des Chlorids und Nitrats 0,0086 g.

7. Ag; in sauren Lsgg. 0,0323 g; auch bei Ggw. von $(NH_4)HCO_3$, nicht bei Ggw. von NH_3.

8. Hg; in saurer Lsg. 0,050 g.

9. Bi; in saurer Lsg. 0,0208 g.

10. Cd; in saurer Lsg. 0,0167 g.

11. Pb; keine Ndd.

12. Sn^{II}; in sauren Lsgg. 0,088 g; — Sn^{IV}-, Sb-, As-, Pt- u. Au-Lsgg. geben mit $K_4Fe_2Cy_{12}$ keine Ndd. (ChZ. **16**. 835—38.) HEFELMANN.

T. H. Norton und **I. J. Smith**, *Anwendung der Pearson'schen Methode zur Bestimmung von Schwefel auf die Analyse von Harn.* Bei der PEARSON'schen Methode wird die zu untersuchende Verb. durch HNO_3 und Kaliumchlorat oxydiert und die entstandene H_2SO_4 als Bariumsulfat bestimmt. Ein Vergleich dieser Methode mit der von RIVOT angegebenen, bei welcher ein Chlorstrom durch die h. Lsg. der Schwefelverb. in Kalilauge geleitet wurde, ergab für beide Methoden übereinstimmende Zahlen. Die PEARSON'sche Methode ist vorzuziehen, weil sie bequemer ist. (JACh. **6**. 179—80. Cincinnati. 11/3.) BODLÄNDER.

C. Cherix, *Volumetrische Bestimmung der an Alkalien gebundenen Schwefelsäure.* Alkalisulfate lassen sich mit $Ba(OH)_2$ vollständig in $BaSO_4$ und freies Alkali umsetzen: $M^{I}_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2M^{I}OH + BaSO_4$. Dieses freie Alkali läßt sich titrieren und auf SO_3 umrechnen. — Ausführung: Zu der neutralen Lsg. des Alkalisulfates fügt man $Ba(OH)_2$-Lsg. bis zur völligen Ausfällung von SO_3, schlägt das überschüssige $Ba(OH)_2$ durch Einleiten von CO_2, die in verd. Na_2CO_3-Lsg. gewaschen wird, in der sd. Fl. nieder, filtriert und titriert die dem ursprünglichen Sulfat äqui-

valente Menge Alkalicarbonat mit 10N.-HCl und Methylorange als Indikator. — Die Ggw. von Alkalichloriden und -nitraten stört die Genauigkeit des Verfs. nicht. Saure oder alkal. Lsgg. sind vorher durch NaOH, bezw. HCl zu neutralisieren. — Resultate der Beleganalysen sehr befriedigend. (ChZ. **16**. 885.) HEFELMANN.

G. Langermann, *Die quantitative Salzsäurebestimmung im Mageninhalte.* Nach dem Vf. gaben die bisherigen Bestimmungsmethoden der HCl keinen Einblick über das Verhältnis der freien zur verbundenen HCl. Als einzige für die Praxis empfehlenswerte Methode kann bei Magensäften, die qualitativ freie HCl nachweisen lassen, nur das MINTZ'sche Verf. (**91**. I. 1067) in Betracht kommen, das auch, wie die Verss. lehren, ganz genügende Resultate ergiebt. Zum quantitativen Nachweise der anderen im Magensafte vorkommenden Säuren empfiehlt sich die CAHN v. MERING'sche Methode. Bei Magensäften jedoch, die qualitativ keimfreie HCl nachweisen lassen, u. wo man die gebundene HCl kennen lernen will, oder auch für gröfsere wissenschaftliche Studien über Magensaft wird es am ratsamsten sein, auf die HAYEM-WINTER'sche Methode (Du chimisme stomacal, par G. HAYEM et J. WINTER. Paris 1891. G. MASSON) zurückzugreifen. Für die Praxis hat inzwischen eine von BIEDERT einige Male versuchte Methode Aussicht, in ähnlicher Weise wie die MINTZ'sche über die freie so auch über die verbundene HCl ein hinreichendes Urteil zu geben, worüber Vf. nach mündlichen Angaben von BIEDERT einige Mitteilungen macht. (VAr. **128**. 408—44. 3/6.) SACHSSE.

N. G. Blattner, *Neue Methoden zur raschen Bestimmung der Alkalinität der Hypochlorite, wie Eau de Javel etc.* Eau de Javel wird seit 3—4 Jahren, zumal in französischen Bleichereien, vielfach verwendet und gelangt stets mehr oder weniger alkal. infolge der Ggw. von NaOH und von Na_2CO_3 in den Handel. — Zur Bestimmung der Alkalinität bringt Vf. drei verschiedene Verfahren in Vorschlag. *1. Verfahren*: Die Grundlage bildet die von M. KOLB entdeckte Rk.: $2NH_3 + 3CaOCl_2 = 3CaCl_2 + 3H_2O + N_2$. Ausführung: 25 ccm Eau de Javel werden im 250 ccm-Kölbchen mit 50—100 ccm W. versetzt und NH_3 im Überschufs zugefügt. Man erhitzt den Kolben auf dem Wasserbad oder auf einer Asbestpappe anfangs gelinde, nach Zers. des NaOCl zum Sd. und engt die Fl. zur Vertreibung von allem NH_3 auf ein kleines Vol. ein oder verdampft sie zur Trockne. Der Kolben wird nun bis zur Marke aufgefüllt, die Fl. nötigenfalls filtriert, und in 100 ccm = 10 ccm Eau de Javel die Gesamtalkalinität mittels n-Säure und Methylorange ermittelt oder NaOH durch Titrieren mit n-Säure bei Ggw. von Phenolphtaleïn und Na_2CO_3 durch darauffolgendes Titrieren mit n-Säure bei Ggw. von Methylorange. — *2. Verfahren:* NaOH allein läfst sich titrimetrisch im Eau de Javel direkt bestimmen bei Anwendung von Phenolphtaleïn, da dieser Indikator erst entfärbt wird, wenn alles NaOH durch die n-Säure abgesättigt worden ist. Man titriert 10 ccm Eau de Javel nach Verd. mit 150 ccm ausgekochtem W. etc. — *3. Verfahren:* Grundlage: Zers. des Hypochlorits durch Einw. von frisch gefälltem NiO, das dabei zu Ni_2O_3 oxydiert wird. Ausführung: 25 ccm Hypochloritlsg. bringt man im 250 ccm-Kolben mit etwas W. und mit in W. suspendiertem NiO oder CoO zusammen, erhitzt anfangs schwach, später allmählich zum Sd., läfst nach beendigter Rk. erkalten, füllt mit ausgekochtem W. bis zur Marke auf, filtriert und titriert im Filtrat wie üblich NaOH u. Na_2CO_3. — Resultate aller drei Verfahren übereinstimmend; für die Praxis empfiehlt sich — wo es sich nur um die NaOH-Bestimmung handelt — Verf. 2 wegen seiner Einfachheit. (ChZ. **16**. 385—86.) HEFELMANN.

W. F. Keating Stock, *Eine neue u. schnelle Methode der Stickstoffbestimmung in organischen Körpern.* Die häufig gemachte Beobachtung, dafs organische Körper selbst in schwach sauren Lsgg. MnO_4 schnell reduzieren, veranlafste Vf. zur Anstellung von Verss., diese Rk. für die N-Bestimmung in organischen Körpern zu ver-

werten. Vorläufige Verss. lehrten, daſs Knochen, Baumwoll- und Leinsaatkuchen, Fischfleisch, Pfeffer, Kohle und selbst harter Durhamcoke schnell und vollständig durch MnO_2 in saurer Lsg., u. zwar weit unter dem K. der Säure oxydiert werden. Der gesamte N dieser Körper war dabei in NH_3 übergeführt worden. Verd. H_2SO_4 erwies sich als ungeeignet zum Aufschlieſsen, weil sie leicht Überschäumen der M. verursachte. Das neue Verfahren, das an Schnelligkeit die verbesserten Kjehldahlmethoden übertrifft, gelangte schlieſslich in folgender Gestalt zur Ausführung: 0,5 bis 1 g Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben oder einem kleinen Becherglas mit 10 ccm konz. H_2SO_4 und 5 g natürlichem Braunstein, der durch ein Sieb mit 36 Maschen auf 1 Zoll gegangen ist, gemischt u. auf einer Eisenplatte so lange erwärmt, bis die Masse infolge der Bildung von $MnSO_4$ dunkelgrün gefärbt erscheint. Darauf wird die Flasche geschüttelt, k. W. zugesetzt, die Fl. in den Destillationsapparat gespült (Fig. 14), im Destillationskolben mit überschüssiger NaOH-Lsg. (20 g NaOH auf 10 ccm konz. H_2SO_4) das NH_3 abdestilliert. — Der Destillationsapparat besteht aus einem kupfernen 600 ccm-Kolben, der durch einen Schraubenkopf mit Gummischeibe verschlossen ist. Der Schraubendeckel trägt ein eingezapftes Hahnrohr zum Einlassen der NaOH-Lsg. und ein weites Gasentwicklungsrohr, das als Rückfluſsrohr dient, wenn die M. einmal schäumen sollte. Das Entwicklungsrohr ist durch einen Kautschukstopfen verschlossen, der eine schiefwinklig gebohrte Röhre trägt, die in eine Wurtz'sche Waschflasche mündet. Kolben und Waschflasche wurden durch Bunsenbrenner erhitzt. Die Wurtz'sche Flasche ist mit einem aufrechten Liebig'schen Kühler verbunden, der in einen 500 ccm-Kolben mündet. Diese Vorlage trägt noch ein Perlenrohr, durch welches die Normalsäure eingelassen wird. — Glaskolben sind nicht als Destillationskolben brauchbar, da sie auch dann zerspringen, wenn Zn zur Vermeidung des Stoſsens zugesetzt wird. Die Wurtz'sche Waschflasche soll auch nicht zu entbehren sein. — Die Aufschlieſsung der N-haltigen Körper geht ungemein schnell von statten; Knochenmehl z. B. ist in drei Minuten oxydiert und die ganze N-Bestimmung in 50 Minuten beendet. — Die Resultate stellen sich im Vergleich zur Natronkalkmethode wie folgt:

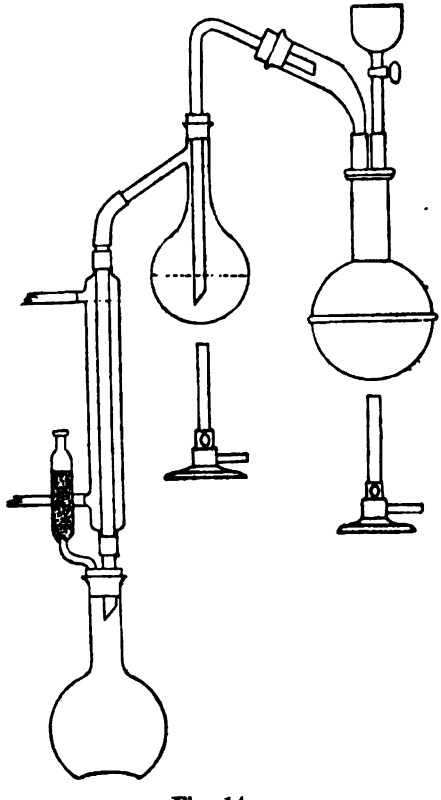


Fig. 14.

	Natronkalkmethode Prozente N	Neue Methode Prozente N
Knochenmehl	3,54	3,64
Baumwollsaatkuchen	3,68	3,61; 3,49
Fischfleisch	7,41	7,45; 7,45; 7,47; 7,51; 7,45
Handelsleim (NELSON's)	—	14,61; 14,27
Harnsäure	33,09 (ber.)	32,70; 32,51

Der N-Gehalt im Ferro- u. Ferricyankalium liefs sich nach dem Verfahren Vfs. nicht bestimmen. — In der Diskussion über den Vortrag Vfs wurde mit Recht darauf hingewiesen, dafs die Gefahr, N zu verlieren, bei diesem Verfahren ebenso nahe liege, wie bei der ursprünglichen KJELDAHL'schen Methode, die mit $KMnO_4$ arbeitete. Mit gleichem Rechte machte man dem Vf. den Vorwurf, dafs er die Resultate nicht mit denen nach einer der verbesserten KJELDAHL'schen Methoden verglichen habe, die, als die genauesten Verfahren zur N-Bestimmung, jetzt allgemein üblich sind. (Anl. **17**. 109—12. [Juni.*] London.) HEFELMANN.

C. H. New, *Die Bestimmung des Stickstoffs im Steinkohlengas.* Die Zufügung von Luft zum Leuchtgas, um dasselbe einer vorläufigen Reinigung zu unterziehen u. durch Zerstörung der Hauptmenge des H_2S durch den Luftsauerstoff die Reinigungsmasse zu schonen, nimmt immer weitere Dimensionen an, und es scheint notwendig, die Menge des im Gas enthaltenen gasförmigen Stickstoffs festzustellen, damit eine mifsbräuchliche Zufügung von zu viel Luft erkannt wird. Zu diesem Zwecke sammelt man eine gemessene Menge Leuchtgas über ausgekochtem und unter Leuchtgas erkaltetem W., leitet es dann durch konz. H_2SO_4 u. eine mit Kupferoxyd beschickte Verbrennungsröhre, absorbiert die entstandene CO_2 und das W. durch Kalilauge, den Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali und mifst den verbleibenden, aus Stickstoff bestehenden Rest in einer HEMPEL'schen Bürette. Die Luft aus dem Verbrennungsrohr und den Absorptionsgefäfsen wird durch reine CO_2 verdrängt, ehe das Leuchtgas durchgeleitet wird. Es ergab sich, dafs das Leuchtgas von Salford am Tage 6,4 bis 14,1 Volumprozente N enthält, am Abend 4,6—10,3 Volumprozente, also mit einer weit gröfseren Menge Luft gemischt ist, als zur Reinigung des Leuchtgases hätte zugefügt werden müssen. (JSI. **11**. 415—18. Manchester Sektion. [6/5.*].) BODL.

L. Chenel, *Bestimmung von Stickstoff in Nitraten und Nitroderivaten nach der Methode von Kjeldahl.* Es handelt sich dabei um eine Prüfung der Modifikation, die JODLBAUER (**86**. 433) für das KJELDAHL'sche Verf. bei Ggw. von Nitraten etc. in der zu prüfenden Substanz angegeben hat. Vf. beschreibt zunächst das Verf. von JODLBAUER und findet, dafs dasselbe genaue Resultate giebt mit anorganischen und organischen salpetersauren Salzen, mit Nitroglycerin und mit aromatischen Nitro- u. Nitroamidoderivaten, sobald dieselben sich in der Kälte in dem JODLBAUER'schen Gemisch (Schwefelsäure und Phenolschwefelsäure) l. Schwierigkeiten treten aber bei den Nitroderivaten des Naphtalins auf, die man indes auch beseitigen kann, wenn man die Nitronaphtaline nach der Methode von LAUTEMANN u. d'AGUIAR (**65**. 1105) durch Jodphosphor reduziert. (BPar. [3.] **7**. 321—27. 5/6.) SACHSSE.

J. Grossmann, *Eine neue Reaktion zur Bestimmung von Nitrit.* Bei der Einw. von Normalschwefelsäure auf verdünnte, etwa 1—2%ige Natriumnitritlsg. erfolgt die Reaktion:

$$3NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2NO_4 + 2NO + H_2O,$$

und es werden also durch 2 Äquivalente H_2SO_4 3 Äquivalente Natriumnitrit neutralisiert. Man fügt zur kochenden Nitritlsg. einen Überschufs von Normalschwefel-

säure und titriert mit Natriumcarbonat unter Anwendung von Lackmus als Indikator zurück. Die Säure muſs auf reines Nitrit eingestellt werden, weil wirkliche Normalsäure Resultate giebt, die um 5% von den richtigen abweichen. (ChZ. **16**. 818 bis 819. 11/6.) BODLÄNDER.

James O. Handy, *Eine Methode zur raschen Bestimmung des Phosphors in Eisen, Stahl und Erzen.* Die Methode beruht darauf, daſs der durch Auswaschen mit neutraler Kaliumnitratlsg. in säurefreiem Zustande erhaltene Nd. von phosphormolybdänsaurem Ammon von titrierter Natronlauge aufgenommen wird, und daſs der Überschuſs an letzterer mit HNO_3 unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurückgemessen wird. Man l. in einem Erlenmeyerkolben 2 g Stahl in 75 ccm HNO_3 von D. 1,13, fügt behufs Oxydation des Kohlenstoffs und Phosphors zur kochenden Lsg. 15 ccm Permanganatlsg. hinzu (5 g im Liter), kocht und fügt etwa 0,03 g Rohrzucker hinzu und erhitzt, bis sich das ausgeschiedene Mangansuperoxyd klar gelöst hat. Man nimmt von der Flamme, giebt 13 ccm NH_3 von D. 0,90 hinzu, schüttelt, kühlt auf 85° C. ab, läſst 50 ccm Molybdatlsg. zufliefsen, schüttelt 5 Min., filtriert und wäscht erst mit 0,1%iger HNO_3, sodann fünfmal mit 0,1%iger KNO_3-Lsg. aus. Darauf bringt man das Filter samt dem Nd. in den Kolben zurück, fügt 20 ccm der titrierten Natronlauge, Wasser und Phenolphtaleïn hinzu und titriert mit HNO_3.

Zur Darst. der *Molybdatlösung* l. man 1 Pfund Molybdänsäure in 1200 ccm W. und 700 ccm NH_3 von D. 0,9, fügt 300 ccm HNO_3 von D. 1,42 hinzu u. gieſst von dem erhaltenen Gemisch je 550 ccm in vier Flaschen, die ein Gemisch von 500 ccm HNO_3, D. 1,42, und 1200 ccm W. enthalten; eine Ausscheidung von Molybdänsäure findet dabei nicht statt. Die Titerstellung der Natronlauge und der HNO_3 erfolgt empirisch mit Hilfe von reinem gelben Ammoniumphosphormolybdat, welches 1,63% Phosphor enthält, oder von einem Eisen oder Stahl bekannten Phosphorgehaltes. Die Resultate stimmen auf das genaueste mit denjenigen überein, welche durch Wägung des Phosphormolybdats erhalten wurden. Ein Gehalt von 0,014% As im Stahl beeinfluſste die Phosphorsäurebestimmung nicht. (Chem. Section of the Eng. Soc. of West. Pennsylvania. [24/3*.]; JACh. **6**. 204—11. Pittsburg.) BODLÄNDER.

H. Rubricius, *Abgeänderte Form des Wiborgh'schen Kohlenstoffbestimmungsapparates.* Bei der von VOGEL (**91**. II. 223) angegebenen Modifikation des WIBORGH'schen Apparates wird zweckmäſsig statt des Meſsgefäſses mit dem —|-förmigen Glasrohr eine BUNTE'sche Bürette direkt an das vom Entwickelungsgefäſs ausgehende seitliche Rohr mittels Kautschuk angefügt. Dabei gestattet der Dreiweghahn jede beliebige und rasche Kommunikation, und der Apparat wird weniger zerbrechlich. Der Entwickelungskolben samt seitlicher Röhre muſs etwas mehr als 50 ccm Luft enthalten, weil die Graduierung der BUNTE'schen Bürette erst unterhalb der 50 ccm fassenden birnenförmigen Erweiterung beginnt. (ChZ. **16**. 819. 11/6.) BODLÄNDER.

P. Soltsien, *Bestimmung der Kohlensäure in den gewöhnlichen süſsen Gewässern.* Zur Bestimmung der gebundenen CO_2 in Trinkwässern pflegte man bisher ein gröſseres Vol. des W. auf ca. 20 ccm einzudunsten, mit einem gemessenen Vol. n-HNO_3 zu versetzen und mit n-NH_3 zurückzutitrieren. Vf. schlägt vor, das betr. W., und zwar 100—250 ccm, direkt mit H_2SO_4 oder HCl von bekanntem Gehalt (1 ccm = 0,01 g CO_2) unter Anwendung von Methylorange zu titrieren. Die Resultate stimmen annähernd mit denen der Gewichtsanalyse überein. Zum Nachweise freier CO_2 in Trinkwässern bedient sich Verfasser eines von REICHARDT u. HEYER angewendeten Verfahrens: Schütteln und Stehenlassen des W. mit etwas reinem $CaCO_3$, Filtrieren und Titrieren des Filtrates mit Mineralsäure und Methylorange. Der Mehrverbrauch an Säure gegenüber der bei Bestimmung der geb. CO_2 erforderlich gewesenen Menge

giebt ein Maſs für die vorhandene freie CO_2 ab. Chloride und Nitrate sind ohne Einfluſs auf die Genauigkeit des Verfs. (PZtg. **37**. 361—62. Erfurt.) HEFELMANN.

F. W. Mar, *Eine Methode zur Bestimmung des Bariums in Gegenwart von Calcium und Magnesium.* Chlorbarium ist in 20 000 Teilen reiner konz. HCl l., und die Löslichkeit nimmt rasch zu, wenn durch Verdunstung von HCl die Konzentration der Säure abnimmt. Zusatz von A. beeinfluſst die Löslichkeit des Chlorbariums nicht. Dagegen ist Chlorbarium in mehr als 120 000 Teilen konz. HCl, die Ä. enthält, l. Um dies Verhalten zur *Trennung des Bariums von Calcium und Magnesium* zu benutzen, l. man die Chloride in möglichst wenig h. W., fällt durch Zusatz von 25 ccm konz. HCl und, nachdem man gekühlt hat, von 5 ccm absol. Ä. das Chlorbarium, filtriert es nach wenigen Minuten durch ein GOOCH'sches Filter, wäscht mit HCl, die etwa 10% Ä. enthält, und trocknet bei 150—200°. Die Verluste in einer Reihe von Kontrollanalysen betrugen 0,2—0,9 mg bei Anwendung von 0,5 g reinem Chlorbarium, sie betrugen 0,4—2,0 mg bei Zusatz von $CaCl_2$ und 0,5—0,8 mg bei Zusatz von $MgCl_2$. Von den letzten beiden Chloriden schlieſst das gefällte Chlorbarium nichts ein. Ein Vorteil der Methode ist, daſs nach erfolgter Auswage der GOOCH'sche Tiegel nur mit W. ausgewaschen zu werden braucht, um sofort für eine neue Filtration bereit zu sein. Bei oft wiederholter Verwendung für eine Reihe von Analysen verliert der Tiegel samt dem Asbestfilz nichts an Gewicht. Die Filtration der konz. HCl erfolgt ohne Schwierigkeit unter dem Abzuge, und die Anwesenheit einer brennenden Flamme ist trotz der Ggw. des Ä. unbedenklich. (Sil. [3.] **43**. 521—25. Yale College.) BODLÄNDER.

R. Schoepp, *Über den Eisengehalt von Glycerin.* Vf. weist darauf hin, daſs im *Glycerin* häufig Eisen enthalten ist, und empfiehlt folgende Prüfungen zum Nachweis desselben. 1. Tannin. 2. Ferrocyankalium + HCl. 3. Rhodankalium + HCl. Die rote Färbung darf hier beim Erwärmen mit etwas Alkohol nicht verschwinden. (Unterschied von Stickstoffoxyden.) 4. Mit Schwefelammon überschichten. Braune Zone. (NedPh. **4**. 169—72. 30. April. Maastricht.) MUHLERT.

Fred. J. Hambly, *Der qualitative Nachweis von Nickel und Kobalt.* Die Ggw. von Nickel neben Kobalt läſst sich am besten nachweisen, wenn man die Sulfide durch Salzsäure und Kaliumchlorat in Lsg. bringt, das Chlor verjagt, neutralisiert und mehr Cyankali hinzufügt, als zur Auflösung der zuerst gefällten Cyanide nötig ist. Man macht mit Natronlauge deutlich alkalisch, fügt die doppelte Menge Bromwasser hinzu, erhitzt schwach und filtriert den Nd. von Nickeloxyd ab, der durch Prüfung mit der Boraxperle identifiziert werden kann. Bei der Einw. von Brom wird das Kaliumkobaltcyanid in Kaliumkobalticyanid verwandelt, das Nickel in Nickelhydroxyd übergeführt:

$$2KCN.Co(CN)_2 + 2KCN + Br = K_3Co(CN)_6 + KBr,$$
$$2KCN.Ni(CN)_2 + 3NaOH + Br = Ni(OH)_3 + NaBr + 2KCN + 2NaCN.$$

Will man im Filtrat das Kobalt nachweisen, so säuert man es unter dem Abzuge mit Schwefelsäure an, verjagt den Cyanwasserstoff und fällt mit Ammoniak u. Schwefelammon Schwefelkobalt, das mit der Boraxperle geprüft werden kann. (ChN. **65**. 289. Dundee.) BODLÄNDER.

G. P. Drossbach, *Modifizierte Methode der elektrolytischen Kupferbestimmung.* Die Ausfällung erfolgt statt aus saurer, aus ammoniakalischer Lsg.; dabei wird das Abdampfen der Säuren erspart, und die Ggw. von Antimon, Arsen und Zinn ist bei Anwendung eines schwachen Stromes nicht störend. (ChZ. **16**. 819. Wien. 11/6.) BODLÄNDER.

David H. Browne, *Bestimmung von Kupfer und Nickel in Erzen und Hüttenprodukten.* Die elektrolytisch ausgeführten Analysen weichen in nichts von den bekannten Methoden ab. (JACh. **6**. 181—83.) BODLÄNDER.

G. Roch, *Salicylschwefelsäure, ein Reagens auf Eiweifs.* Vf. reklamiert die Priorität des Reagens, welches von MAC WILLIAM (**91.** 1. 590) als neu beschrieben worden ist. Bereits TIRARD hat auf die Priorität des Vfs. hingewiesen (Brm. **91.** 2/5). (PZtg. **37.** 370. 11/6.) PROSKAUER.

Wilh. Thörner, *Studien über das Verhältnis des Rahmgehaltes zum Butterfettgehalt der Milch.* Diese Verss. wurden hauptsächlich deshalb ausgeführt, um zu ermitteln, ob die Ansicht, dafs auf 70—80° erwärmte Milch sich schneller und vollständiger entrahmen lasse, als Milch von gewöhnlicher Temperatur, richtig sei oder nicht. Neben drei Zentrifugenentrahmungen, und zwar: 1. der Originalmilch bei ca. 17°; 2. der auf 70—80° erwärmten Milch und 3. der mit dem gleichen Vol. W. versetzten Milch wurde von jeder Probe noch 4. eine Cremometerentrahmung von 24stündiger Dauer bei ca. 15°, sowie eine Fett- und eine Trockensubstanzbestimmung ausgeführt. — Als Schleuderapparat wurden die abgeänderte Viktoriazentrifuge von WESTON LAIDLOW & Co. in Glasgow (Bezugsquelle: DIERKS und MÖLLMANN in Osnabrück) und Zentrifugierröhrchen beistehender Figur verwendet. Diese aus gut gekühltem, starkwandigem Glase hergestellten Röhrchen fassen bis zum Nullpunkte bei 15° genau 20 ccm. Die Skala in dem oberen Teile der Röhre gestattet die direkte Ablesung von Volumprozenten auf $^1/_8$ genau, der obere etwas weitere Ansatz dient zum Einhängen der Röhren in ein Wasserbad. — Die Röhrchen wurden stets bei 15° mit der Milch bis zum Nullpunkte gefüllt und 10 Minuten lang mit einer Geschwindigkeit von ca. 3000 Drehungen bei einem Durchmesser des Zentrifugentellers von 240 mm geschleudert. — Wie leicht erklärlich, lieferten die vier Verfahren der Rahmabscheidung auch vier verschiedene Rahmwerte, und zwar gab die erwärmte Milch (zweite Methode) das kleinste Rahmvolum, d. h. die dichteste Rahmabscheidung, hierauf folgte die mit W. verd. Milch (dritte Methode), dann die k. zentrifugierte Milch u. schliefslich die Cremometermethode. Bei den Methoden II und III geht die Entrahmung am schnellsten, meist schon in fünf Minuten, vor sich, bei der k. Originalmilch dauert sie oft $^1/_4$ Stunde. Die Behauptung, dafs sich die auf 70—80° erwärmte Milch am schnellsten entrahmen lasse, ist daher richtig. — Aus dem Verhältnis der Rahmwerte dieser vier Methoden zu dem vorhandenen Butterfett ergiebt sich, dafs die Differenzen bei den vier verschiedenen Methoden sehr verschieden ausfallen: die Cremometermethode giebt die gröfsten, die zweite Methode die kleinsten Differenzen. Vergleicht man diese Differenzwerte aber direkt mit dem Fettgehalte der Milchproben, so bemerkt man auch bei annähernd gleichem Fettgehalt oft grofse Schwankungen, und zwar die stärksten bei der Cremometermethode, die schwächsten bei der dritten Methode. Die direkt abgelesenen Rahmwerte — d. h., ohne dieselben wegen der Verd. mit dem gleichen Volum W. zu verdoppeln — geben sogar annähernd die Fettgehalte der Milch an. Einzelne Ausnahmen von Abweichungen bis zu 0,5 % konnten trotz eifrigen Bemühens nicht erklärt werden. (ChZ. **16.** 757—58. Osnabrück. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

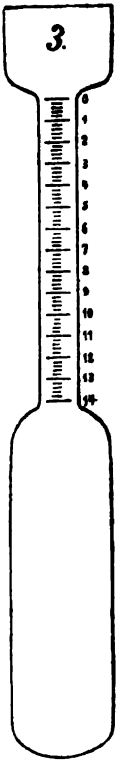


Fig. 15.

P. Woltering, *Reaktion auf Kunstbutter.* Vf. empfiehlt die von WILMANS (**92**. I. 417) angegebene Methode zum Nachweis von Pflanzenfetten, nämlich die Lösung des Fettes in Chloroform mit salpetersaurer Phosphormolybdänsäure von 10% zu schütteln, auch zum Nachweis von Kunstbutter in Naturbutter zu benutzen, da erstere bekanntlich stets Pflanzenfette enthält. Mit genanntem Reagens tritt eine grüne, durch NH_3 blau werdende Färbung ein. (NedPh. **4**. 181—83. Juni. [Mai.] s'Hertogenbosch.) MUHLERT.

Herbert T. Nichols und **Thos. H. Norton**, *Prüfung der Methode von Lloyd zur Bestimmung der Alkaloide.* Die von LLOYD vorgeschlagene Methode besteht darin, daſs 5 ccm der das Alkaloid enthaltenden Lsg. in einem Mörser mit so viel Eisenoxydhydrat und Natriumdicarbonat vermischt werden, daſs ein dicker Brei entsteht. Dieser wird mit 20 ccm Chlf. digeriert, das Chlf. wird abgegossen, es wird noch dreimal mit je 10 ccm Chlf. geschüttelt, und die Auszüge werden eingedampft. Man nimmt den Rückstand mit 2%iger H_2SO_4 auf, digeriert einige Minuten auf dem Wasserbade, filtriert, wäscht aus, macht das Filtrat mit NH_3 schwach alkalisch und schüttelt es in einem Scheidetrichter viermal mit je 10 ccm Chlf. Das Chlf. wird in einem tarierten Gefäſse abgedampft und der aus dem reinen Alkaloid bestehende Rückstand wird gewogen. Die Vff. unterzogen die Methode einer eingehenden Prüfung in betreff der bei den einzelnen Operationen vorhandenen Fehlerquellen; es ergab sich, daſs dieselbe bei den der Prüfung unterzogenen Alkaloiden befriedigende Resultate liefert und sehr leicht ausgeführt werden kann. Es waren bei der Behandlung Verluste eingetreten von 5,8% bei Atropin, 4,4% bei Caffeïn, von 0,2% bei Chinin, von 5,3% bei Akonitin, von 7,2% bei Cinchonin, von 5,8% bei Cinchonidin, von 7,6% bei Strychnin u. eine Gewichtszunahme von 0,7% beim Brucin. (JACh. **6**. 162—78. Cincinnati. 11/3.) BODLÄNDER.

F. Hoppe-Seyler, *Verbesserte Methode der kolorimetrischen Bestimmung des Blutfarbstoffgehaltes im Blute und in anderen Flüssigkeiten.* Vf. beschreibt einen kolorimetrische Doppelpipette genannten Apparat für diesen Zweck, der die Vergleichung der Färbung der zu prüfenden Lsg. mit der Normallsg. unter ganz gleichen Belichtungsverhältnissen, und zwar in der Weise gestattet, daſs die zu vergleichenden Bilder wie im Gesichtsfelde des SOLEIL'schen Saccharimeters dicht aneinander grenzen und nur durch eine scharfe Linie voneinander geschieden sind. (Z. **16**. 505—13. 1/6. Straſsburg.) SACHSSE.

Methoden der Analyse *von Molkereiprodukten. Offizielle Untersuchungsmethoden der (englischen) Gesellschaft amtlicher landwirtschaftlicher Chemiker für 1890—91. Für die mikroskopische Untersuchung von Butter* bringt man eine kleine Menge auf einen Objektträger, fügt einen Tropfen reines süſses Öl hinzu, legt das Deckglas unter gelindem Druck auf und untersucht auf Krystalle von Schweinefett. Eine andere Probe wird ohne Öl im polarisierten Licht mit Hilfe einer Gipsplatte untersucht. Reine frische Butter zeigt weder Krystalle, noch Doppelbrechung bei Anwendung der Gipsplatte. Für die weiteren mkr. Unterss. l. man 4—5 ccm des Fettes in 15 ccm Ä. in einem Reagensglase, bedeckt dieses lose mit Baumwolle und läſst 12—24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Wenn sich Krystalle absetzen, werden dieselben mkr. unters.

Zur *Probenahme* aus gröſseren Mengen Butter schm. man die Proben aus den einzelnen Stücken zus. und schüttelt. Für die *Wasserbestimmung* wendet man 1,5 bis 2,5 g an und trocknet bei der Temperatur des sd. W. in einer Schale mit flachem Boden. Zur Bestimmung des Fettes l. man die trockene Butter in absolutem Ä. und filtriert durch ein GOOCH'sches Filter, wäscht mit Ä., trocknet den Tiegel und wägt. Man kann auch das Fett direkt durch Extraktion mit Ä., der von W. und A. frei ist, und Verjagen des Ä. aus dem Extrakt bestimmen. Der das Nichtfett

enthaltende Gooch'sche Tiegel wird auf Rotglut erhitzt, bis alles verascht ist, und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem Caseïn, der Rückstand der Asche, in der Kochsalz gewichtsanalytisch oder maſsanalytisch mit Kaliumchromat als Indikator bestimmt werden kann. D. der Butter wird bei der Temperatur des sd. W. im Pyknometer bestimmt und auf W. von gleicher Temperatur bezogen; es werden genauere Vorschriften für die Füllung des Pyknometers mit W. u. Fett, für die Wägung und für die Berechnung gegeben.

Die Bestimmung von F. der Butter erfolgt, indem man ein Stück derselben in einem Alkoholwassergemisch von gleichem D. so schweben läſst, daſs es keinen festen Körper berührt, u. dann langsam erhitzt. Für diesen Zweck läſst man geschmolzene Butter auf Eisstücke tropfen, die im W. schwimmen; jeder Tropfen formt sich dabei zu einer kreisrunden Tafel, die vorsichtig abgehoben und in ein Glas gebracht wird, in welchem W., welches durch Erhitzen luftfrei gemacht worden ist, von luftfreiem, 95%igem A. überschichtet ist. Die Butter sinkt so tief, bis sie in einer Zone von gleichem D. schwebt, und die Erwärmung erfolgt langsam durch einen Wassermantel. Ein Thermometer mit kleiner Kugel befindet sich über der Butter. 6° unterhalb vom F. beginnt die Buttertafel sich zusammen zu rollen; als F. wird der Punkt angenommen, wo die Form der Butter die einer Kugel geworden ist.

Zur *Bestimmung der flüchtigen Säuren* wägt man 5,75 ccm des geschmolzenen Fettes, die man in einer geeigneten Pipette abmiſst, in eine Verseifungsflasche, die so stark ist, daſs sie den Druck des Alkoholdampfes bei 100° auszuhalten im stande ist. Man füllt 10 ccm 95%igen A., der durch Dest. über Ätzkali gereinigt ist, in die Flasche, giebt 2 ccm 50%iger Natronlauge dazu, verschlieſst die Flasche mit einem Korke, bindet die Flasche zu u. erhitzt auf dem Wasserbade mindestens eine Stunde unter zeitweiligem Schütteln. Man lockert, nachdem sich die Flasche auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt hat, den Stopfen und verjagt den A. in einem Wasserbade unter Vermeidung von Aufschäumen und Überklettern der Seife. Nach Entfernung des A. l. man die Seife in 100 ccm frisch gekochtem W., läſst auf 60—70° abkühlen, fügt 40 ccm $2^1/_2$%ige H_2SO_4 hinzu, verschlieſst und verbindet die Flasche wieder und erhitzt sie auf dem Wasserbade, bis die ausgeschiedenen Fettsäuren geschmolzen sind. Man kühlt auf Zimmertemperatur, öffnet dann die Flasche, bringt ausgeglühten Bimsstein hinein, verbindet sie mit einem Liebig'schen Kühler, erhitzt über freier Flamme und dest. genau 110 ccm ab. Man filtriert 100 ccm durch ein trocknes Filter u. titriert mit $^1/_{10}$-Normalbarytwasser unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. (ChN. **65**. 268—70. u. 280—81.) Bodländer.

Florian Wallenstein, *Über Margarine.* Amerikanische und österreichische Margarinesorten des Handels zeigten bei der Analyse: F. der Fettsäuren 42,0—45°; E. der Fettsäuren 40,0—42,5°; Säurezahl vor dem Trocknen 0,56—1,56, nach dem Trocknen 1,00—1,74; Jodzahl 44,0—47,6; Verseifungszahl der Fettsäuren 204,8—206,8. Zur Berechnung der Menge der flüssigen und festen Fettsäuren erwies sich der E. der Fettsäuren als unzureichend, da die Fehler manchmal 5% überstiegen. Betreffs der Säurezahlen vor und nach dem Trocknen weist Vf. darauf hin, daſs nach seiner Ansicht in Übereinstimmung mit Besana, sowie mit B. Fischer, Sartori und Runschke ein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem Säuregehalt und Ranzigkeitsgrad nicht bestehe. Sorten mit der Säurezahl vor dem Trocknen waren z. B. wohlschmeckend, andere mit 1,00 nach dem Trocknen aber ranzig. Als Ursache der Ranzigkeit ist vielmehr ein geringer Wassergehalt zu erachten, der hydrolysierend und ozonisierend wirkt; der natürliche Farbstoff der Margarine wird dadurch oxydiert, während das Neutralfett unter Bindung von W. partiell in Glycerin und Fettsäure zers. wird. Selbst ganz trockene Margarine oxydiert sich, wenn auch aus anderen Gründen; die Säurebildung hängt noch von vielen anderen Einflüssen ab. Der leicht

oxydable Margarinefarbstoff braucht zur völligen Ausbleichung ca. $^1/_{40}$% $KMnO_4$; beim Trocknen bei 70° absorbiert er nach dem Ausbleichen 0,01—0,02% O. Bei dieser Gelegenheit erwähnt Vf., daſs alle Margarine, die nicht ranzig oder nicht ausgebleicht ist, die WELMANS'sche Rk. auf pflanzliche Öle liefert. Die Phosphormolybdänprobe läſst oxydable Körper in Fetten sehr leicht erkennen, z. B. Baumwollsamenöl in Scheinefett, ist aber keine allgemeine Rk. auf Pflanzenfette in tierischen Fetten, da auſser Thranen und Margarinen auch Premier jus und sorgfältig ausgeschm. frische Industrietalge in reinem Zustande diese Rk. stärker oder schwächer liefern. — Unter der Annahme, daſs reine Margarine nur aus Triolein, Tripalmitin und Tristearin besteht, kann man aus der Jodzahl den Trioleïnprozentgehalt berechnen (% Triolein = 1,1601 × Jodzahl). Gefunden wurden: 50,8—55,2% Triolein. Zieht man die Prozente Triolein von 100 ab, so erhält man Tripalmitin und Tristearin. Zur Vereinfachung der Berechnung setzt Vf. die Prozente der einzelnen Trigylcerine in der Margarine den Prozenten an Ölsäure, Palmitinsäure u. Stearinsäure in den abgeschiedenen Fettsäuren gleich. Die Verseifungzahl ist für Ölsäure 198,9, für Stearinsäure 197,5 u. für Palmitinsäure 219,1. Aus rein empirischen Gründen setzt nun Vf. für die mittlere Säurezahl von Ölsäure und Stearinsäure nicht das Mittel (198,9 + 197,5) : 2, sondern 198,6 —n% Ölsäure +m% Stearinsäure. Dann berechnet sich: Prozenten Palmitinsäure $= 100 . \frac{(\text{Säurezahl} - 198{,}6)}{219{,}1 - 198{,}6} = 100 . \frac{(\text{Säurezahl} - 198{,}6)}{20{,}5}$. Nach diesen Formeln wurden aus Versuchszahlen bei den amerikanischen und österreichischen Margarinesorten gefunden neben 50,8—55,2% Triolein: 30,2—40,0% Tripalmitin und 6,8—19% Tristearin. Das Verhältnis von Palmitin zu Stearin schwankte zwischen 100 : 17,9 und 100 : 62,9. Eine in allen Stücken anomale Margarineprobe ist beim Auszuge dieser Grenzzahlen aus den Tabellen Vfs. unberücksichtigt geblieben. Palmitinsäure wiegt nach obigen Angaben unter den festen Fettsäuren also stark vor; ein Beweis dafür, daſs bei der Margarinedarstellung nicht bloſs eine Fraktionierung der festen und flüssigen Glyceride, sondern auch eine Differenzierung der festen Glyceride unter sich eintritt. In den Talgen verhält sich Stearin zu Palmitin ca. wie 1 : 1, in der Margarine herrscht Palmitin, im Preſstalg endlich Stearin vor (Stear. : Palm. = 100 : 20). Die Zus. der Fettsäuren des Preſstalgs im Monatsmittel war: 21,4% Ölsäure, 65,4% Stearinsäure und 13,2% Palmitinsäure; berechnet aus der Jodzahl 19,3 und der Säurezahl 200,7 der Fettsäuren, (ChZ. **16**. 883—84.) HEFELMANN.

B. Proskauer, *Über Glycerinbestimmungen in vergorenen Getränken.* Die von LECCO (**92**. I. 832) über die Glycerinbestimmung in vergorenen Getränken gemachten Mitteilungen geben Vf. Veranlassung, über die von FRIEDEBERG unter seiner Leitung angestellten Versuchen zu berichten. Dieselben befinden sich zum gröſsten Teil bereits in dem Referate (**90**. I. 838). (PCH. **33**. 369—72. 23/6. [Juni.] Berlin.) PROSKAUER.

W. Fahrion, *Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode.* Der vom Vf. empfohlene Jodüberschuſs (**92**. I. 415) ist von BENEDIKT verworfen worden; derselbe ist aber ursprünglich von HOLDE vorgeschlagen worden. Nach neueren Verss. genügt schon ein Überschuſs von 100% Jod (nicht 300%), denn bei 62% Überschuſs war das Maximum der Absorption noch nicht erreicht, es trat erst bei 100% Konstanz ein. Auch das getrennte Aufbewahren der Titerflüssigkeiten ist entgegen den Angaben von BENEDIKT zu empfehlen. Die Methode läſst sich in folgender Weise vereinfachen: 0,150 g des Fettes werden in 10 ccm Chlf. gelöst, dazu 10 ccm Sublimat- und dann 10 ccm Jodlsg. hinzugefügt, geschüttelt, 2 Stunden stehen gelassen, mit 20 ccm Jodkaliumlsg. versetzt und nach dem Hinzufügen von 100—250 ccm W. mit Thiosulfat titriert. Wird beim eigentlichen Vers. nicht mindestens halb soviel Thiosulfat ver-

braucht, wie beim blinden Vers., so ist die Bestimmung mit der doppelten Sublimat- und Jodlsg. zu wiederholen. (ChZ. **16**. 862—63. 18/6.) PROSKAUER.

Patente.

A. Mahieu, Armentières, Nord-Frankreich, *Bleichen von Faserstoffen unter Anwendung von Benzin bei der Laugenbehandlung.* Nach diesem Verfahren behandelt man Garn, Gewebe u. Faserstoffe aller Art mit einem Gemisch von Natriumcarbonat- oder Ätznatronlauge und Benzin (Benzol, Toluol), um die färbenden und harzartigen Bestandteile der Faserstoffe zu entfernen. Hierdurch wird die Dauer der Laugenbehandlung vor dem Ausbreiten der Faserstoffe auf der Bleiche unter Wahrung der Haltbarkeit der Faser abgekürzt. (Pbl. 381. DRP. 61 668. 26/4. 91.)

H. Baum, Frankfurt a. M., *Darstellung von $\beta_1.\beta_4$-Naphtalindisulfosäure.* Bei dem bisherigen Verf. zur Darst. von $\beta_1.\beta_4$-Naphtalindisulfosäure nach WEINBERG entstehen mehrere Isomere gleichzeitig, und die Ausbeute an reiner $\beta_1.\beta_4$-Säure beträgt dabei nur 30—35%. Weit glatter verläuft die Bildung dieser Säure, wenn man von der β-Naphtalinmonosulfosäure ausgeht, wobei nur in ganz geringer Menge die leicht trennbare $\beta_1.\beta_6$-Naphtalindisulfosäure nebenbei entsteht.

Das Verf. besteht darin, daſs man entweder β-naphtalinmonosulfosaure Salze in Schwefelsäure einträgt, welche auf 160—180° erhitzt ist, oder daſs man die molekulare Menge pyroschwefelsaurer Salze in, auf 160—180° erhitzte β-Naphtalinmonosulfosäure einträgt und eventuell 1 Molekül Schwefelsäure bei der gleichen Temperatur zusetzt. Das auf diese Weise erhaltene Gemenge von $\beta_1.\beta_4$- mit $\beta_1.\beta_6$-Naphtalindisulfosäure wird durch partielle Krystallisation oder durch partielles Auslaugen getrennt. (Pbl. **13**. 336; DRP. 61 730. 26/8. 90.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus Thioxylidinsulfosäure.* An Stelle der Thio-p-toluidinsulfosäuren können in dem Verf. des Patentes Nr. 75 095 diejenigen Thioxylidinsulfosäuren zur Darst. von Azofarbstoffen Verwendung finden, welche man erhält, wenn man das aus zwei Atomen Schwefel und 1 Molekül m-Xylidin bei 250° erhaltene Schmelzprodukt mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Ein gelber Farbstoff entsteht durch Kombination von 1 Molekül Tetrazodiphenyl mit 1 Molekül Thioxylidinsulfosäure und 1 Molekül Salicylsäure; ein roter Farbstoff, wenn an Stelle von Salicylsäure 1 Molekül Naphthionsäure angewendet wird. (Pbl. **13**. 337; DRP. 61 742. 22/3. 98. — Zus.-Pat. zu 57 095. 10/1. 89; C. **91**. II. 447.)

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris, *Darstellung der Leukobasen des Triphenylmethans durch Kondensation aromatischer Amine mit hochsiedenden Formiaten mehrwertiger Alkohole.* Während bisher die Darst. von Leukanilinen durch Kondensation der aromatischen Amine mit Ameisensäure oder deren Ester nicht in befriedigender Weise gelungen ist, hat sich nunmehr gezeigt, daſs die Bildung dieser Amidotriphenylmethanderivate mittels Ameisensäureestern bei einer auf 140—150° erhöhten Temperatur glatt vor sich geht. Zu diesem Zweck werden die Formiate der mehrwertigen Alkohole angewandt, und zwar die des Glycerins, des Glykols, des Erythrits oder des Mannits. Dieselben können durch Erhitzen des betreffenden A. mit Oxalsäure dargestellt u. durch Dest. in reinem Zustand abgeschieden werden; im allgemeinen genügt es jedoch, die diese Formiate bildenden Stoffe gemeinsam mit aromatischen Aminsulfaten auf 140—150° zu erhitzen, um nach dem Abtreiben des überschüssigen Amins aus der alkalisch gemachten Reaktionsmasse die Leukobase direkt rein zu erhalten. (Pbl. **13**. 337; DRP. 61 815. 29/5. 91.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung beizenziehender Disazofarbstoffe aus Diamidosulfobenzid und ätherifizierten Oxyderivaten desselben.* Bei Einw. von diazotiertem Diamidosulfobenzid, seiner Homologen, sowie seiner Oxy- und ätherifizierten Oxyderivate auf Oxycarbonsäuren entstehen Farbstoffe, deren Chromfärbungen sich durch eine ganz hervorragende Walk- u. Seif-

echtheit auszeichnen; dieselbe ist bei manchen Kombinationen (z. B. mit Salicylsäure) eine absolute. Das Verf. zur Darst. dieser Farbstoffe ist das gebräuchliche: man kombiniert die in saurer Lsg. mittels 2 Mol. Nitrit dargestellte, schmutzig gelbe Tetrazoverb. in alkal. Lsg. mit 2 Mol. der Oxycarbonsäure. Der Farbstoff wird durch Salzsäure ausgefällt u. in dieser Form, am besten als Paste, zum Färben u. Drucken angewendet. An Stelle des Diamidodiphenylsulfons kann man auch das Diamidodi-p-tolylsulfon oder das Diamidodi-o-tolylsulfon und ihre Derivate setzen. Die auf diese Weise mit Salicylsäure, den Kresotinsäuren und Oxynaphtoësäuren erhaltenen Farbstoffe stellen gelbe bis bräunlichrote Pasten dar und färben die chromgebeizte Wolle und Baumwolle grünlich gelb bis rötlich braun. (Pbl. **13**. 337; DRP. 61 826. 13/6. 91.)

W. Majert, Berlin, *Darstellung roter, basischer Farbstoffe der Rhodaminreihe aus Phtalsäure und alkylierten m-Phenylendiaminen.* Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die Salze des alkylierten m-Phenylendiamins unter Druck entstehen prachtvoll rote Farbstoffe, welche die Eigenschaften der Rhodamine zeigen, jedoch von denjenigen, welche beim Erhitzen der oben genannten Verbindungen unter gewöhnlichem Druck mit einem Kondensationsmittel erhalten werden, verschieden sind.

Zur Verwendung kommen die salzsauren oder schwefelsauren Salze von Tetramethyl-, Tetraäthyl-m-phenylendiamin, von m-Amidodimethyl- und m-Amidodiäthylanilin. Dieselben werden ca. 24 Stunden lang unter Druck mit der berechneten Menge Phtalsäureanhydrid auf 170—190° erhitzt. Die erhaltenen Produkte färben Wolle und Seide rot mit gelber Fluoreszenz. (Pbl. **13**. 361. DRP. 61 867. 22/6. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe.* Die bei der Darstellung der sogen. Alizarinbordeaux' nach dem Verfahren des Patentes Nr. 60 855 als Zwischenprodukte auftretenden Schwefelsäureäther liefern bei der Behandlung mit Ammoniak neue, von den Bordeaux' verschiedene Farbstoffe, welche sich durch eine erheblich blauere Farbe ihrer Lösung in Natronlauge und durch den blaueren Ton der damit erzielten Färbungen von jenen unterscheiden. In ähnlicher Weise liefern auch die Zwischenprodukte aus Purpurin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin, Anthragallol u. Rufigallussäure bei der Einwirkung von Ammoniak blauere Farbstoffe, welche sich besonders zum Färben von gebeizter Wolle eignen. (Pbl. **13**. 430. DRP. 61 919. 26/7. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von direkt färbenden gemischten Disazofarbstoffen aus Benzidin und seinen Homologen mit Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.* Als besonders geeignete Komponente zur Erzeugung direkt färbender blauer Disazofarbstoffe hat sich die 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S erwiesen. Auch die mit Hilfe derselben nach dem Verfahren des Patentes Nr. 40 954 dargestellten sogen. gemischten Disazofarbstoffe zeichnen sich in jeder Beziehung vor den bisher bekannten Farbstoffen der Patente Nr. 40 954, 43 493 etc. aus durch ihre Klarheit, gröfsere Lichtechtheit, ihre vermehrte Farbkraft und ihre blaueren Nuancen.

Das Verfahren zu ihrer Herstellung ist analog dem der Patente Nr. 40 954 und 53 494.

Die mittels Tetrazodiphenyl dargestellten Produkte färben die ungebeizte Baumwolle in etwas röteren Tönen als die aus Tetrazoditolyl erhaltenen. (Pbl. **13**. 361. DRP. 61 947. 18/9. 89.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Trisazofarbstoffen.* Als neue Komponente wird in dem Verfahren des Patentes Nr. 57 331 an Stelle von Salicylsäure o-Oxy-p-toluylsäure angewendet. Die so erhaltenen „Kresolcarbonsäurefarbstoffe" zeigen im allgemeinen die gleichen Eigenschaften, wie die des Hauptpatentes, und färben ebenso wie diese in grau- bis grünschwarzen Tönen. Behufs Darstellung derselben diazotiert man die gemischten Farbstoffe vom Typus: Tetrazodiphenyl$<^{\text{Kresolcarbonsäure}}_{\alpha\text{-Naphtylamin}}$ und vereinigt die so erhaltene Diazoverbindung mit den gebräuchlichen Farbstoffkomponenten. (Pbl. **13**. 430. DRP. 61 949. 1/1. 91. — Zus. Pat. zu 57 331. 13/7. 90.; C. **91**. II. 512.)

Schluſs der Redaktion: den 12. Juli 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. **Nr. 5.** **3. August.**

Apparate.

Frank Clowes, *Über die Anwendung der Sicherheitslampe zur Entdeckung von Benzolindampf und anderen brennbaren Dämpfen in der Luft.* Wenn man Luft durch Benzolin leitet u. dadurch mit dem Dampfe sättigt, so erhält man ein brennbares Gas; vermischt man dieses mit 4 Vol. Luft, so ist das Gemenge heftig explosiv, bei Vermischung mit 8 Vol. Luft entsteht ein brennbares, aber nicht explosives Gemenge, und eine Mischung der mit Benzolindampf gesättigten mit 9 Vol. reiner Luft ist nicht mehr brennbar. Durch die Wasserstoffflamme in der Sicherheitslampe von ASHWORTH (S. 21) erhält man noch in einer Mischung von 1 Tl. der gesättigten mit 144 Tln. reiner Luft einen 22 mm hohen Saum über der Wasserstoffflamme. Bei Anwendung der Benzolinsicherheitslampe erhält man bei einer Verdünnung von 1 Tl. gesättigter mit 36 Tln. reiner Luft einen 4 mm hohen Saum. (Royal Society; ChN. **65**. 211. 29/4.)

BODLÄNDER.

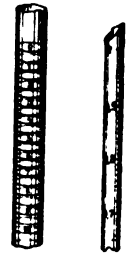


Fig. 17.

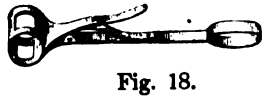


Fig. 18.

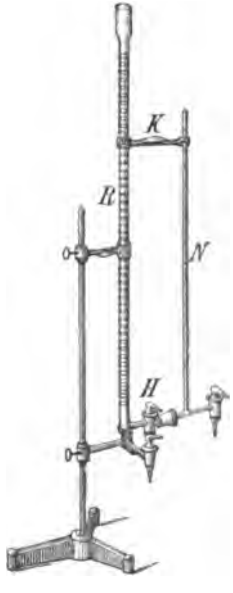


Fig. 16.

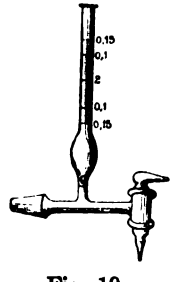


Fig. 19.

C. Meineke, *Ringnoniusbürette.* Statt der bisher kurzen Teilstriche sind ringförmige Markierungslinien um den ganzen Bürettenumfang gezogen (*Ringbürette*). Die Ablesung geschieht, wie bei Pipetten so, daſs man den unteren Meniskus den sich völlig deckenden Ringstrich soeben berühren läſst. Läſst man die Fl. bis zur Berührung eines Teilstriches in eine sehr enge u. ebenfalls ringförmig in 0,01 ccm geteilte Hilfsbürette (*Noniusbürette*), welche mit der Ringbürette durch einen Hahn in u. auſser Verb. gesetzt werden kann, übertreten, so findet die in der Ringbürette zu viel angezeigte Flüssigkeitsmenge, wenn die Flüssigkeit darin zwischen zwei Ringen zu stehen kommt, in der Noniusbürette einen Ausdruck, welcher auf 0,01 ccm abgelesen werden kann. Fig. 16 stellt den ganzen Apparat dar. An den seitlichen Ansatz der Glashahnringbürette ist durch einen Kegelschliff ein Glasrohr angesetzt, an

welches die Noniusbürette N mit 2 ccm Inhalt angeschmolzen ist. Teile der Ring- und Noniusbürette zeigt Fig. 17. Der Nullpunkt der Noniusbürette ist unten markiert. Die Teilung der Ringbürette ist so einzurichten, daſs die tiefste Marke noch etwas höher liegt, als die 0,5 ccm Marke der Noniusbürette. Um ein Umschlagen der Noniusbürette im Schliff zu verhindern, ist sie durch die Klammer (Fig. 18) mit der Ringbürette verbunden. Fig. 19 zeigt eine zweite Noniusbürette, welche zum Ausmessen der Ringbüretten in Intervallen von je 2 ccm dient und der Abhandlung von OSTWALD (**78.** 260) entnommen ist. Sie hat die Hauptmarken 0 u. 2 ccm und ist über und unter der letzteren bis auf 0,15 ccm in 0,01 ccm geteilt; durch diese Teilung wird genau markiert, um wie viel je 2 ccm der Ringbürette zu groſs oder zu klein sind. Die Abmessungen mit dieser Bürette zeigten als gröſste Ablesungsdifferenz 0,02, u. betrug letztere meist nur 0 u. 0,01. Auch die Abwägung und Abmessung stimmen gut überein. (ChZ. **16**. 792—94. Wiesbaden. SCHMITT'sches Lab.)

M. Ripper, *Eine neue Wägebürette.* *A* (Fig. 20) stellt ein cylindrisches Gefäſs vor, welches nach oben sich verengt und mit einem hohlen Glasstöpsel *b* verschlieſsbar ist. Durch eine kleine seitliche Öffnung im Stöpsel und in der Röhre kann bei aufgesetztem Verschlusse die Luft in *A* mit der Auſsenluft kommunizieren. Nach unten verengt sich *A* zu der kurzen gebogenen Röhre *C* mit dem Glashahn *h*, der nach unten in einer feinen Bürettenspitze endigt. Dieser Spitze muſs bei Konstruktion des Apparates die gröſste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Auf ihr ist eine

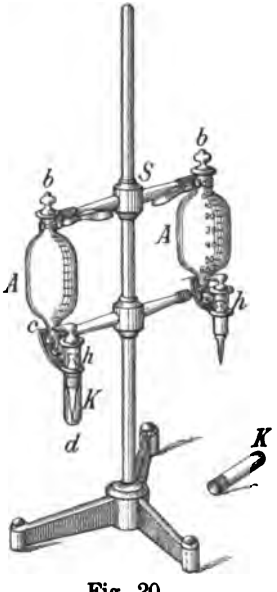


Fig. 20.

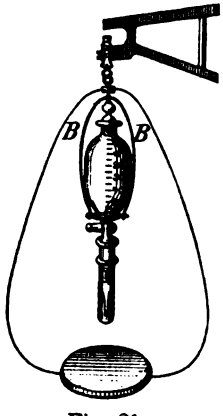


Fig. 21.

abnehmbare Glaskappe *K* gut aufgeschliffen, welche während der Wägung das Verdunsten eines etwa an der Spitze hängen gebliebenen Tropfens verhüten soll. Die Länge des Apparates beträgt 18—19 cm, sein Gewicht ca. 60 g. Die Bürette ist von 5 zu 5 ccm eingeteilt. Die Art der Befestigung am Stativ ist aus Fig. 20, die an der Wage ist aus Fig. 21 ersichtlich; zur Wägung nimmt man als Aufhängemittel Aluminiumdraht. Der Apparat gestattet eine genauere einwandsfreie volumetrische Titration, als wie solche mit den gewöhnlichen Maſsbüretten in derselben Zeit aus-

geführt werden kann. Durch Abwägen der verbrauchten Titerfl. ist man unabhängig von der Temperatur und von der richtigen und genauen Bürettengraduierung. Man hat keine Ablesungsfehler und keine Fehler durch Adhäsion der Titerfl. an den Glaswandungen zu befürchten. Man erreicht ferner den gleichen Grad der Genauigkeit bei Anwendung verschiedener Mengen Titerfl. und besitzt die Möglichkeit, mit konzentrierteren Maſsfl. bei gleicher Genauigkeit zu operieren. (ChZ. **16**. 794—95. 8/6. Wiesbaden. SCHMITT'sches Lab.) PROSKAUER.

J. Hertkorn, *Einfacher Apparat zum Sublimieren von Jod, Benzoësäure und anderen Stoffen.* In die Rinne *mm'* der flachen Schale *A* (Fig. 22) aus emailliertem Eisenblech ist ein Trichter *B* (aus demselben Material) aufgesetzt mit weiter Öffnung am cylinderförmigen Teile, welche das Kühlgefäſs *C* trägt u. dessen Konstruktion aus der Figur hervorgeht. Behufs Dichtung von Trichter und Schale wird in die Rinne Quecksilber, Öl, Paraffin oder sonst ein geeignetes Material eingefüllt. Die Rinne nimmt zugleich die flüssigen Teile des sublimierenden Stoffes auf und führt sie durch *d* ab. Es kann hierdurch mit der Sublimation zugleich eine partielle Dest. verbunden werden, was bei wasserhaltigen Substanzen oder Substanzgemischen von Vorteil ist. Die Porzellanplatte *D* verhindert ein Zurückfallen des Sublimates in die Schale; erstere ist am Rande ausgezackt. Vf. hat Apparate mit und ohne Rinne *mm'* konstruiert; im letzteren Falle wird die Dichtung von Schale mit Trichter durch einen eingelegten Kautschuk- oder Zeugstoffring nebst Verschraubung dem fabrikatorischen Betriebe angepaſst. Ferner kann der Trichter anstatt des Kühlgefäſses *C* eine emaillierte Kühlschlange *E* tragen, oder die Konstruktion des Trichters gleicht derjenigen der üblichen Heiſswassertrichter, indem derselbe doppelwandig u. mit einer Wasserzu- u. Abfluſsvorrichtung versehen ist. Alles dies ist aus den Nebenfiguren ersichtlich. (ChZ. **16**. 795. 8/6.) PROSK.

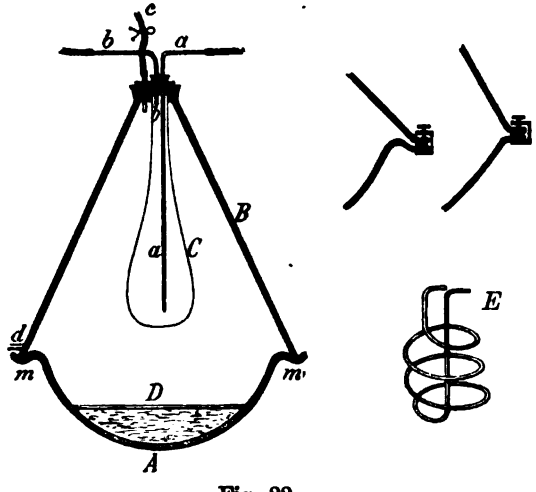


Fig. 22.

J. Habermann, *Über einige neue chemische Versuche und Apparate.* 1. *Ein Vorlesungsversuch.* Zur *Demonstration des Brennens der Luft im Leuchtgas* bedient sich Vf. einer Anordnung, welche den Vers. von WARTHA (*B.* **4**. 91) ersetzen soll. Auf den oberen Teil eines BÖHM'schen Brenners (Fig. 23) ist mittels der einen Bohrung ein doppelt durchbohrter Korkpfropf *b* angebracht, der in der anderen Bohrung ein 6 cm langes Rohr *c* trägt, daſs ca. so lichtweit wie die Brennerröhre ist und dieser auf 2—3 mm nahe gerückt ist. *c* ist annähernd in gleicher Höhe mit der Brennermündung und besteht aus einem Metallrohr, daſs am unteren Ende zwei exzentrische Metallscheiben, *dd'*, trägt. *dd'* haben in der Fortsetzung des Rohrstückes Löcher vom Querschnitt des Rohres. *d* ist am unteren Ende von *c* angelötet, *d'* ist an *d* mittels eines im Zentrum angebrachten Stiftes festgelötet und um diesen drehbar. Ein zweiter in *d* angebrachter, in einen Schlitz von *d'* eingreifender Stift

bewirkt, daſs d' um höchstens 90° gedreht werden kann. Diese Vorrichtung gestattet in einfacher Weise, die untere Öffnung von c ganz oder teilweise zu öffnen oder zu schlieſsen (Fig. 24).

Weiterhin gehört zu dem Apparate ein ausgebauchter Petroleumlampencylinder f, der durch Aufstülpen auf b befestigt wird. — Ausführung: Man verbindet den Brenner mit der Gasleitung, schlieſst dessen Luftregulierung g vollständig, hebt den

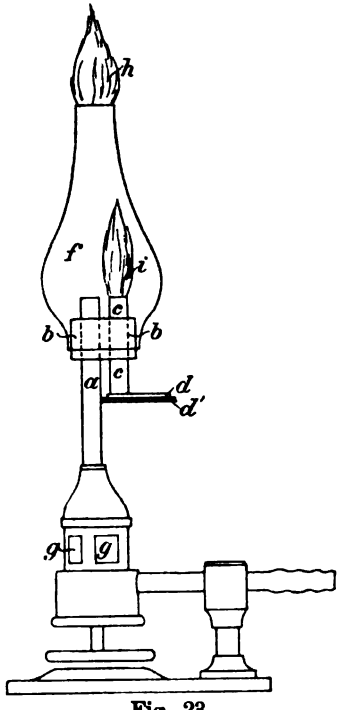


Fig. 23.

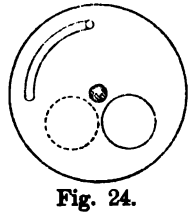


Fig. 24.

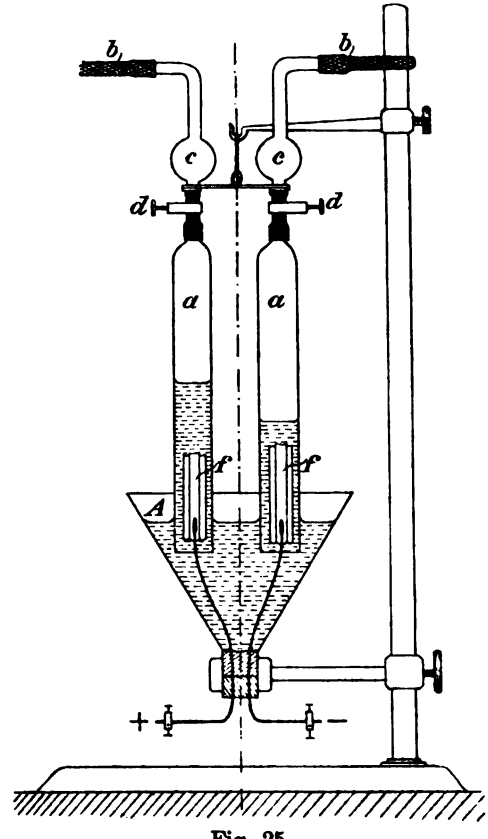


Fig. 25.

Glascylinder ab, öffnet den Gashahn und entzündet das Gas. Durch Drehung von d' öffnet man e und befestigt f auf b, worauf sofort die Flamme von der Mündung des Brenners zur oberen Mündung von e wandert und als nicht leuchtende Flamme i weiterbrennt. Durch Drehen von d' kann man i jede beliebige Gröſse geben. Je kleiner man die Luftflamme i macht, desto gröſser und leuchtender wird die äuſsere Flamme h. i läſst sich durch Anbringung eines Glühkörpers (Drahtnetz etc.) im Innern des Lampencylinders leuchtend machen. Der Böhm'sche Brenner kann durch eine andere Form des Bunsenbrenners ersetzt werden.

2. *Ein empfindliches Reagens auf CO.* Ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. scheidet beim Durchleiten von CO schwarzes Ag ab, während CO_2 in Lsg. geht. 0,5 Volumprozent CO in Luft liefern noch eine deutliche Braunfärbung, ja selbst 0,10 Volumprozente CO. Zur quantitativen Bestimmung des CO ist diese Rk. nicht gut geeignet, da von reinem CO nur ca. 5% durch die Lsg. rasch absorbiert werden. Verss., diese Rk. zur kolorimetrischen CO-Bestimmung zu benutzen, sind noch im Gange. Ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. stellt man dar, indem man zu $AgNO_3$-Lsg. nur so viel NH_3 setzt, daſs ein kleiner Teil des anfangs ausgeschiedenen Ag_2O ungelöst bleibt, von dem abfiltriert wird. Die Lsg. bräunt sich selbst im direkten Sonnenlicht nicht.

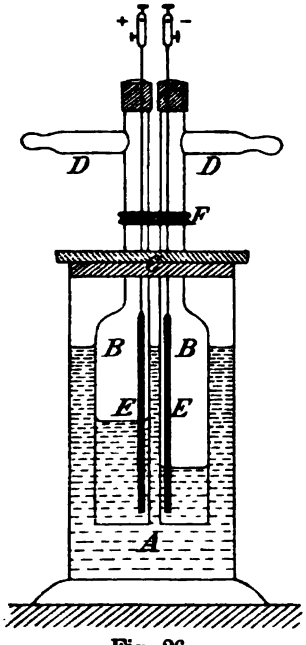


Fig. 26.

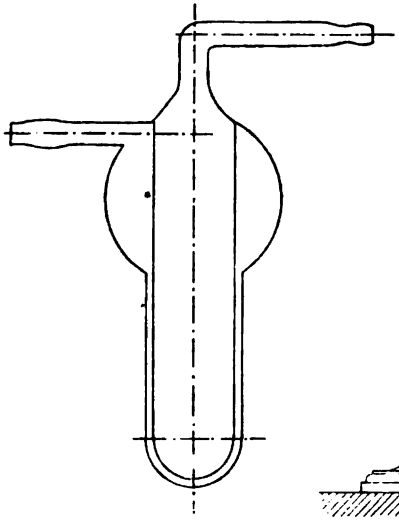


Fig. 27.

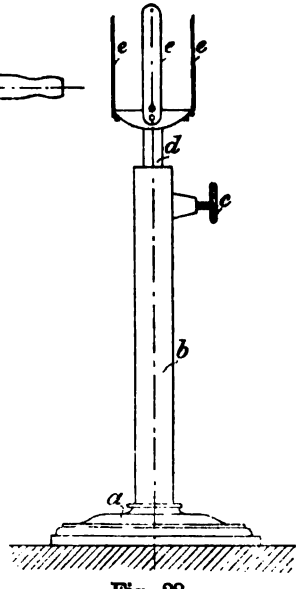


Fig. 28.

3. *Über die elektrische Darstellung des Sauerstoffes.* Verss., diesen Zweck durch Okkludieren des elektrischen H mittels Pd-Blech zu erreichen, führten nicht zum Ziel, weit bessere Erfolge wurden schon durch Elektrolyse einer wss. Lsg. von $KMnO_4$ und H_2SO_4 erzielt, völlig befriedigende Resultate wurden aber erst durch galvanische Zers. von K_2CrO_4 gewonnen. Unterwirft man Lsgg. von K_2CrO_4 in 10%ig. H_2SO_4 der Elektrolyse, so beobachtet man je nach der Konz. der Lsg. neben der Entw. von O eine mehr oder weniger starke H-Entw. Reiner O wurde nur aus Lsgg. von 20% K_2CrO_4-Gehalt abgeschieden. — Zur Stromerzeugung diente Vf. eine GÜLCHER'sche Thermosäule von 50 Elementen (Bezugsquelle: JULIUS PINTSCH in Berlin). Als Zersetzungszelle verwendete Vf. den Apparat in Fig. 25 u. zur Darst. des O einen der BUNSEN'schen Knallgaszelle nachgeahmten Apparat.

Die Glöckchen *a* werden über die Elektroden *f* gestülpt, das Gefäſs *A* mit der Zersetzungsflüssigkeit u. dann durch Ansaugen der Kautschukschläuche *b* die Glöckchen *a* gefüllt, wobei die Kugeln *c* als Sicherheitsvorrichtung dienen. Alsdann drückt man die Schraubenklemmen zu, so daſs *aa* gefüllt bleiben. Trotz der dunkelgefärbten Fl. in *a* läſst sich die Gasentwicklung gut beobachten. Zers. man eine Lsg.

von 20% H_2CrO_4 in 10%iger K_2SO_4, so erhält man äußerst rasch u. bequem reichliche Mengen reinsten O.

Über einen neuen elektrischen Apparat. Fig. 26 stellt eine Verbesserung des elektrolytischen Apparates von E. LUDWIG dar, bei der die Glöckchen einen halbkreisförmigen Querschnitt haben, so daß der Abstand der beiden Polplatten auf ein Minimum reduziert wird, während er bei dem LUDWIG'schen Apparat 35 mm beträgt. Die Zers. des W. vollzieht sich infolge dessen schon mittels einer 50-elementigen GÜLCHER'schen Thermosäule in sehr energischer Weise, zumal wenn die Polplatten den unteren Rand der Glöckchen fast erreichen. In dem Standgefäße *A* sind die beiden Glöckchen *B* mittels des Korkes *C* so befestigt, daß sie sich mit ihren flachen Seiten fast berühren. Oben setzen sich *B*, *B* in runde Röhrenansätze fort, die sich oben etwas erweitern. Unter diesen Erweiterungen sind die Tubulaturen *D D*, in der Erweiterung selbst Pt-Drähte angebracht, die an ihrem unteren Ende die geriffelten Polplatten *E E* tragen, während die oberen Enden mit der Batterie verbunden sind. Bei *F* sind *B B* mittels eines zwischenlagernden Korkstückchens und Bindfaden fest verbunden. Diese Anordnung erlaubt u. a. die leichte Einstellung u. Auswechslung der Polplatten. (Bezugsquelle des Apparates W. J. ROHRBECK's Nachf. in Wien I.)

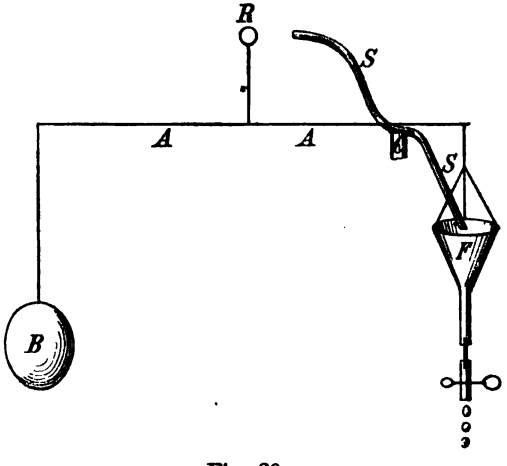


Fig. 29.

5. *Gaswaschapparat* (Fig. 27). Der Apparat verhindert vor allem das Zurücksteigen der Waschfl., besitzt sehr kleine Dimensionen und erfordert nur kurze Zeit zum Verdrängen der Luft. — Der Abstand zwischen der inneren und äußeren Röhre beträgt kaum mehr als 2 mm. Beim Gebrauch wird der in $^1/_2$-Größe skizzierte Apparat bis zu $^1/_4$ der Höhe seines cylindrischen Teiles mit Waschfl. gefüllt. — Als Träger des Waschapparates dient das Stativ in Fig. 28. Der gußeiserne Fuß *a* trägt einen Metallcylinder *b*, der am oberen Ende die Schraube *c* trägt, durch welche der in *b* bewegliche, fast gleichlange Metallstab *d* festgeklemmt wird. Am oberen Ende von *d* sind vier federnde Blechstreifen tulpenförmig angeordnet zur Befestigung des Gaswaschapparates. (Bezugsquelle: PAUL BÖHME in Brünn.) (ZAng. 1892. 323—28. 1/6. Brünn. Lab. für allgem. u. analyt. Chem. d. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

C. E. Linebarger, *Ein schneller Dialysator.* Die zu dialysierende Substanz bringt man in einen aus Pergamentpapier hergestellten Beutel und legt diesen in einen Trichter, dessen Rohr durch einen Schlauch mit Quetschhahn verschlossen werden kann. Durch zeitweiliges Aufgießen von W. auf den Trichter und Ablassen

des Dialysats durch Öffnen des Quetschhahns kann man häufige Erneuerung der äufseren Fl. bewirken. Um die Erneuerung automatischer Vorrichtung ausführen zu können, hängt man den Trichter *F* (Fig. 29) an den einen Arm eines roh hergestellten Wagebalkens *A*, füllt ihn bis zu geeigneter Höhe bei geschlossenem Quetschhahn mit W. und bringt das Gegengewicht *B* damit in Gleichgewicht. Ein Gummischlauch *S* ist mit einem Wasserbassin verbunden und ruht auf einer Unterlage *C* so, dafs er, wenn sich der rechte Arm von *A* etwas senkt, zugeklemmt wird. Man stellt den Quetschhahn so, dafs die Fl. mit gewünschter Geschwindigkeit abtropft; durch *S* fliefst immer neues W. hinzu, u. sowie der Trichter zu voll, also zu schwer wird, senkt sich der Balken, preſst *S* zusammen und sperrt den Zufluſs ab; ist so viel W. abgetropft, dafs der Trichter leichter wird als *B*, so hebt sich der Balken, u. es findet erneuter Zufluſs statt. (JACh. **6**. 33—35. Chicago.) BODL.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Matignon, *Thermische Untersuchung über Guanidin und Nitroguanidin. Guanidinnitrat*, $CH_5N_3.NHO_3$. Verbrennungswärme bei konstantem Drucke +207,8 Cal. Bildungswärme für das feste Salz aus den Elementen +93,5 Cal. Lösungswärme bei 10° (1/4 Mol. = 1 l) −10,15 Cal. *Guanidinsulfat*, $2CH_5N_3.SH_2O_4$. Das Salz ist in W. ll. und krystallisiert mit 1/2 Mol. H_2O, das bei 110° entweicht. Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes bei 10° ist −6,75 Cal. Bei der Zers. des Salzes mit Baryt und Neutralisierung des so erhaltenen Guanidins mit Salpetersäure wurden folgende Werte erhalten:

$2CH_5N_3.SH_2O_4$ gel. + $Ba(OH)_2$ gel. = $BaSO_4$ + $2CH_5N_3$ gel. + $2H_2O$ +5,8 Cal.
CH_5N_3 gelöst + HNO_3 = $CH_5N_3.HNO_3$ gelöst . . . . . +14,12 „

Guanidin. Um die Bildungswärme desselben zu bestimmen, genügt es mit den vorhergehenden Angaben, die Lösungswärme festzustellen. Das Guanidin ist sehr zerfliefslich, und deshalb ist es fast unmöglich, es von den letzten Spuren W. zu befreien. Das Guanidin, dessen sich Vf. zu den Lösungsversuchen bediente, enthielt 0,38 H_2O pro Molekül. In W. u. in Salpetersäure gelöst, gab das Guanidin +1,25 u. +15,40 Cal. Die Differenz zwischen beiden Zahlen 14,15 ist die Neutralisationswärme durch Salpetersäure. Hieraus leitet man ab:

HNO_3 fest + CH_5N_3 fest = $CH_5N_3.HNO_3$ fest . . . . . +32,1 Cal.

Diese Gleichung gestattet, die Bildungswärme des festen Guanidins zu +19,2 Cal. zu berechnen. Aus derselben Gleichung sieht man, dafs das Guanidin eine sehr starke Base ist, die zwischen Baryt und Natron steht, denen die Werte +31,7 und +36,4 Cal. entsprechen. Die Konstitutionsformel des Guanidins, $NH{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}$, in welcher an demselben C-Atome zwei NH_2-Gruppen hängen, erklärt in gewisser Beziehung die starke Basizität des Guanidins. Nach der Formel müfste man als sehr wahrscheinlich annehmen, dafs das Guanidin eine zweite basische Funktion besitzt. Die Versuche, die zur Leg. dieser Frage angestellt wurden, ergaben indes, dafs das Guanidin nur eine basische Funktion hat.

Das Nitroguanidin, $CH_4N_4.NO_2$ wurde nach dem Verfahren von THIELE dargestellt. Die Verbrennungswärme bei konstantem Druck ist +210,3 Cal., woraus +22 Cal. für die Bildungswärme aus den Elementen folgt.

CH_5N_3 fest + HNO_3 flüssig = $CH_4N_4.NO_2$ fest + H_2O flüssig . . +30,3 Cal.

Die Wärmeentwicklung ist demnach geringer als die Wärmeentwicklung bei der analogen Bildung von Mononitroderivaten mit Bindung der Nitrogruppe an Kohlenstoff. (Cr. **114**. 1432—34. [14/6.*].) SACHSSE.

de Forcrand, *Dinatriumverbindungen der drei isomeren Dioxybenzole.* Die Darstellung der Verbb. aus Pyrokatechin (P), Resorcin (R) und Hydrochinon (H) bietet keine Schwierigkeiten, ihre Zus. entsprach $C_{12}H_4Na_2O_4$. Die Lsg. in 6 l W. bei 20° ergab: P + 12,09 Cal., R + 20,51 Cal. und H + 20,70 Cal. Die Neutralisationswärme für die Rkk.:

$$C_{12}H_5NaO_4 \text{ (1 Äq. = 4 l)} + NaHO_2 \text{ (1 Äq. = 2 l)}$$
$$P + 1{,}48 \text{ Cal.}, \quad R + 7{,}40 \text{ Cal.}, \quad H + 6{,}18 \text{ Cal.}$$

Hieraus läfst sich die folgende Rk. berechnen:

$$C_{12}H_6O_4 \text{ fest} + Na_2 \text{ fest} = H_2\text{Gas} + C_{12}H_4Na_2O_4 \text{ fest}$$
$$P + 78{,}05 \text{ Cal.}, \quad R + 77{,}19 \text{ Cal.}, \quad H + 74{,}72 \text{ Cal.}$$

Da das erste Metalläquivalent entwickelt:

$$C_{12}H_6O_4 \text{ fest} + Na \text{ fest} = H\text{Gas} + C_{12}H_5NaO_4 \text{ fest}$$
$$P + 44{,}29 \text{ Cal.}, \quad R + 38{,}70 \text{ Cal.}, \quad H + 39{,}15 \text{ Cal.},$$

so folgt für das zweite Metalläquivalent:

$$C_{12}H_5NaO_4 \text{ fest} + Na \text{ fest} = H\text{Gas} + C_{12}H_4Na_2O_4 \text{ fest}$$
$$P + 33{,}76 \text{ Cal.}, \quad R + 38{,}49 \text{ Cal.}, \quad H + 35{,}57 \text{ Cal.}$$

(Cr. **114**. 1434—37. [14/6.*].) SACHSSE.

Spencer Umbreville Pickering, *Lösungswärme von Gasen in Flüssigkeiten.* Bestehen Lsgg. aus chemischen Verbb. des Lösungsmittels mit der gelösten Substanz, so wird ihre Bildung fast immer mit dem Freiwerden von Wärme verbunden sein. Diese Wärme wird jedoch oft durch begleitende Erscheinungen umgekehrter Natur maskiert sein, namentlich in den Fällen, wo die Substanz fest oder flüssig ist, und die Teilchen nicht in die gleichsam gasförmigen Moleküle, die in der Lsg. existieren, aufgelöst werden können, ohne dafs eine Wärmemenge absorbiert wird, die ihrer Verdampfungswärme oder der Schmelz- plus Verdampfungswärme entspricht. Alle diese umgekehrten Wirkungen fallen aber weg, wenn die gelöste Substanz gleich in dem gasförmigen Zustand angewandt wird. Es würde dann höchstens durch die geringe Trennung der Teilchen des Lösungsmittels von einander eine kleine Wärmeabsorption entstehen, die in sehr verd. Lsgg. wahrscheinlich zu vernachlässigen wäre. Man sollte daher erwarten, dafs Gase sich mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung l. müfsten, wenn die Hydrattheorie richtig ist. Die folgenden Bestimmungen zeigen nun, dafs dies unzweifelhaft der Fall ist. Ob nun diese Wärmeentwicklung auf der Bildung von bestimmten Verbb. beruht oder nicht, die Thatsache, dafs sie eintritt, beweist, dafs die Lsg. von dem Verschwinden potentieller Energie begleitet ist, und dafs die gelöste Substanz nicht mehr als im Zustande gasförmiger Freiheit angesehen werden kann, und dafs das Lösungsmittel nicht die Rolle des leeren Raumes spielen kann. Als Objekte für die Unters. wählte Vf. Nichtelektrolyte, um die Resultate nicht durch irgend eine vermutliche Dissociation zu komplizieren. Nimmt man nun solche, deren Verdampfungswärme bekannt ist, so hat man nur ihre Lösungswärme im flüssigen Zustande zu bestimmen, um die Lösungswärme im gasförmigen Zustande zu erhalten. Als Lösungsmittel wurden W., Bzl. und Essigsäure genommen, als gelöste Substanzen Essigsäure, Bzl., A., Ä., Aceton, Pyridin und Schwefelkohlenstoff. Die Tafel der Resultate zeigt, dafs bei jedem Lösungsmittel und jedem gelösten Gase während der Lsg. eine beträchtliche Wärmeentwicklung zwischen 5000—10 000 Cal. statthat. Eine grofse Menge potentieller Energie verschwindet, und man mufs also schliefsen, dafs Verbindung in einer oder der anderen Form, chemisch oder anders, erfolgt.

Es ist ferner, gerade wie bei jedem anderen bekannten Beispiele chemischer Verb., der Betrag der entwickelten Wärme nicht bedingt durch die Natur nur eines

der reagierenden Körper, sondern durch beide. Die durch die Lsg. verschiedener Gase in demselben Lösungsmittel entwickelte Wärme zeigt Schwankungen um 6000 Cal. Die Lsg. derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt ebenfalls Unterschiede, die bis zu 6000 Cal. ansteigen. Bestimmte Beziehungen lassen sich im allgemeinen nicht auffinden, nur eine tritt hervor, und gerade diese spricht zu gunsten der Existenz von chemischen Verbindungen. Es wird nämlich in jedem untersuchten Falle durch die Lsg. einer Substanz in W. mehr Wärme entwickelt, als bei Lsg. in den beiden anderen Mitteln. Das ist mit Rücksicht auf die Thatsache sehr bezeichnend, daſs W. unzweifelhaft eine viel gröſsere Neigung hat, als Essigsäure und Bzl., bestimmte molekulare Verbindungen zu bilden. Die Lsg. von Gasen in Fll. wird somit von den charakteristischsten Merkmalen einer chemischen Verb. begleitet; auswählende Anziehung, beträchtliche Wärmeentwicklung und eine Einw., die gerade in dem Falle energischer ist, wo chemische Verb. am meisten zu erwarten ist. Was noch nötig ist, um die Wahrscheinlichkeit der wirklich chemischen Natur der Wirkung zu einem Beweis zu machen, besteht in dem Nachweis, daſs die Verb., welche eintritt, in den bestimmten molekularen Verhältnissen eintritt. Resultate, die Vf. bereits erhalten und nächstens veröffentlichen wird, lassen diesen Nachweis als erbracht erscheinen.

Der Rest der Arbeit beschäftigt sich mit der Abwehr einer gegen den Vf. von Walker (**91**. II. 833) gerichteten Kritik. (PMg. [5.] **34**. 35—46. Juli.) Sachsse.

Anorganische Chemie.

A. Petermann und **J. Graftiau**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Atmosphäre. I. Die in der atmosphärischen Luft enthaltene Kohlensäure.* Die Vff. haben während zweier Jahre täglich etwa 6 Stunden lang von einem in der Nähe von Gemploux, einer kleinen Stadt Belgiens, belegenen freien Platze Luftproben von je 140 l täglich entnommen und auf ihren Gehalt an CO_2 untersucht. Die Lage des Ortes, an welchem die Luft gesammelt wurde, ist eine solche, daſs die Luft als Landluft bezeichnet werden kann. Für die Untersuchung wurde die Luft durch titriertes Barytwasser geleitet und der Überschuſs des letzteren mit Oxalsäure zurückgemessen. Durch groſse Länge und Weite der Absorptionsröhren wurde verhindert, daſs das Barytwasser mit Kautschuk in Verb. kam. An jedem Tage wurden sorgfältige meteorologische Beobachtungen angestellt, und der Einfluſs meteorologischer Veränderungen auf den CO_2-Gehalt der Luft untersucht.

Als Mittel aus allen Versuchen mit Ausnahme einiger, bei welchen die Luft nicht im Freien, sondern im Innern der Stadt gesammelt wurde, ergab sich der Gehalt von 10 000 l Luft, bezogen auf 0° u. 760 mm zu 2,944 l. Diese Zahl weicht nur sehr wenig von den von Schulze (Rostock), Reiset (Dieppe), Muntz u. Aubin (Ebene von Vincennes) und Marié-Davy und Levy (Montsouris) erhaltenen Mittelzahlen (2,84—2,96) ab. Bei den im Innern der Stadt entnommenen Luftproben war der CO_2-Gehalt weit gröſser, nämlich 3,70 im Mittel. Von den Beobachtungen an der im Freien gesammelten Luft zeigten 93% Abweichungen bis zu 10% vom Mittel. Die Windrichtung war ohne Einfluſs auf die Menge der CO_2, namentlich war zwischen Landwinden und Seewinden kein Unterschied zu erkennen. Auch der Regen, der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, die gewöhnlichen Schwankungen von Temperatur und Luftdruck und der Wechsel der Jahreszeiten sind ohne Einfluſs auf die Menge der CO_2. Dagegen bewirken auſsergewöhnliche barometrische Depressionen eine Erhöhung der Menge der CO_2, wahrscheinlich indem sie die Entwicklung derselben aus dem Erdboden begünstigen. Noch mehr wird der CO_2-Gehalt erhöht, wenn die auſsergewöhnlichen barometrischen Depressionen von starken Seewinden begleitet sind, welche

die CO_2, die durch eine bei vermindertem Luftdruck stärkere Dissociation des im Meerwasser gelösten Calciumdicarbonats entwickelt wird, auf den Kontinent überführen. Während der Regen ohne Einfluſs auf die Menge der CO_2 ist, vermehrten Nebel u. Schnee dieselbe, wohl weil die in der Luft suspendierten Schichten flüssigen oder festen Wassers die Diffusion der CO_2 aus den unteren Schichten der Atmosphäre in die oberen verhindern. Wahrscheinlich auf dieselbe Weise wirkt eine sehr starke Temperaturerniedrigung (—5 bis —10°), welche gleichfalls die CO_2 vermehrt, während sehr hohe Temperatur (+25—30°) sie etwas vermindert.

Zwischen —5 und +25° ist die Temperatur ohne Einfluſs auf die Menge der CO_2. (Mémoires couronnés et autres Mem. publiés par l'Acad. royale de Belgique **47**. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

W. Crookes, *Die Flamme vom brennenden Stickstoff.* Stickstoff ist ein brennbares Gas, d. h. ein Gemisch von Stickstoff u. Sauerstoff — atmosphärische Luft — brennt unter gewissen Bedingungen mit einer Flamme unter Entstehung von salpetriger und Salpetersäure. Der Grund, „weshalb eine Flamme von Stickstoff sich nicht durch die ganze Atmosphäre verbreitet, und die Welt mit einem Meer von Salpetersäure überschwemmt", ist, daſs der Entflammungspunkt des Stickstoffs höher ist, als die Temperatur, die bei seiner Verbrennung erzeugt wird; deshalb ist die Flamme nicht heiſs genug, das benachbarte Gas in Brand zu setzen. In den in der Royal Society vorgeführten Versuchen wurde ein Strom von 65 Volt u. 15 Ampère durch die primäre Rolle eines Induktionsapparates bei 130-maligem Wechsel in der Sekunde geschickt als eine bogenartige Flamme, die hauptsächlich aus brennendem Stickstoff bestand von den sekundären Polen, die einander genähert waren, ausging. War die Flamme erst entstanden, so konnten die Pole bis auf 212 mm voneinander entfernt werden. Die Flamme kann leicht ausgeblasen und durch eine Wachskerze wieder angezündet werden. Das Spektrum der Flamme ist schwach u. kontinuierlich ohne Streifen. Die Temperatur ist etwas höher, als die einer guten Lötrohrflamme; sie schm. leicht dünnen Platindraht. Die von der Flamme aufsteigenden h. Gase haben einen starken Geruch von salpetriger Säure, und wenn die Flamme in einer geschlossenen Kugel erzeugt wird, füllt sich diese mit roten Dämpfen. (ChN. **65**. 301.) BODLÄNDER.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Einwirkung von Stickoxyd auf Metalle und Metalloxyde.* Da das Stickoxyd schon von 550° an eine Zers. erleidet, so müssen die Versuche unter dieser Temperatur angestellt werden, wenn die beobachteten Erscheinungen allein auf den Einfluſs der Metalle bezogen werden sollen. 1. *Metalle* Die an der Luft unveränderlichen Metalle, wie Silber, Platin etc. sind ohne jede Einw. Quecksilber, das nach und nach im NO auf seinen K. erhitzt wird, bleibt vollständig glänzend, auch bei 450° erfährt Hg-Dampf keine Veränderung. Aluminium in Form von Feilspänen bleibt ebenfalls unverändert. Cu, Fe, Cd, Zn bedecken sich nur oberflächlich mit einer Oxydschicht, wenn man sie als Blättchen oder Feilspäne selbst bis auf Dunkelrotglut in NO erhitzt. Blei wird schneller angegriffen und giebt gelbe Bleiglätte. Anders verhält es sich mit Metallen, die durch Reduktion der Oxyde in fein verteiltem Zustand erhalten worden sind. NO führt dieselben bereits bei einer Temperatur, wo es für sich noch ganz beständig ist, vollständig in Oxyde über, die gewöhnlich verschieden von denen sind, die man durch Oxydation an der Luft erhält. Reduziertes *Nickel* brennt bei 200° mit lebhafter Feuererscheinung u. giebt dabei gelbgrünliches Monoxyd. An der Luft ist das Erglühen weniger lebhaft, und das Monoxyd ist immer mit schwarzem Sesquioxyd vermischt. *Kobalt* giebt bei 150° mit lebhaftem Erglühen kastanienbraunes Monoxyd, an der Luft erhält man schwarzes Co_3O_4. Reduziertes *Eisen* erglüht in NO bei 200° und giebt grauschwarzes Monoxyd (gef. 77,0% Fe, ber. 77,7%). Reduziertes *Kupfer* oxydiert

sich von 200° und geht vollständig in kochenillerotes, sehr homogenes Cu_2O über. Bei Dunkelrotglut tritt Erglühen ein, wahrscheinlich durch etwas frei gewordenen O veranlaßt. Trotzdem ist das Produkt dasselbe, aber glänzender u. von sehr schöner Farbe. *Palladiumschwamm*, der vorher mit H gesättigt ist, hat in der Kälte keine wahrnehmbare Einw. auf NO, erhöht man aber die Wärme auf 200°, so erfolgt Erglühen, und das NO wird in W. und Ammoniak umgewandelt, ohne gleichzeitige Oxydation des Metalls.

2. *Niedere Oxyde. Manganoxydul*, durch Einw. von H auf MnO_2 erhalten, oxydiert sich ohne Feuererscheinung in NO zu Mn_3O_4. *Wolframdioxyd*, WO_2. Man beobachtet noch unter 500° lebhaftes Erglühen und Bildung von W_2O_5. In Luft würde man WO_3 mit etwas von dem blauen Oxyd W_2O_5 erhalten haben. *Urandioxyd*, UrO_2, durch Einwirkung von H auf UrO_3 erhalten, giebt mit Erglühen schwarzes Ur_3O_8, an der Luft erhält man ohne Feuererscheinung grüngelbes Ur_2O_5. *Molybdänsesquioxyd*, Mo_2O_3, lebhaftes Erglühen unter Bildung von violettem MoO_2. An der Luft wäre wieder MoO_3 entstanden. *Titansesquioxyd*, Ti_2O_3, bildet ohne Erglühen wieder Titansäure, ebenso wie in der Luft. *Zinnoxydul*, SnO, verwandelt sich unter lebhafter Feuererscheinung in SnO_2, *Kupferoxydul*, Cu_2O, wird von NO nicht oxydiert. *Vanadiumsesquioxyd*, V_2O_3, verändert sich unter 500° in NO gar nicht, an der Luft würde schon bei schwachem Erhitzen VO_2 entstanden sein. (Cr. **114**. 1429—32. [14/6.*].) SACHSSE.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Einwirkung von Stickoxyd auf Metalloxyde.* In ihrer letzten Arbeit (vgl. vorst. Ref.) haben Vff. gezeigt, daſs das Stickoxyd oxydierend wirken kann. An der Einw. desselben auf höhere Oxyde zeigen Vff. nunmehr die reduzierende Wirkung des Stickoxyds. Die Rk. $NO + O = NO_2$ entwickelt über 150° 16,7 Cal., hieraus folgt, daſs durch NO weder Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd, noch Zinnoxyd zu den betreffenden Oxydulen reduziert werden können, da diese Oxydule mehr Wärme entwickeln, als 16,7 Cal., wenn sie sich mit O zu Oxyden verbinden. Aus demselben Grunde kann man aber voraussehen, daſs die Reduktion von Ag_2O, CrO_3 und PbO_2 durch NO gelingen muſs. Die Reduktion der Chromsäure beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Silberoxyd zersetzt sich unter 200° noch nicht in seine Elemente, mit NO beginnt die Reduktion schon von 170°. Bleisuperoxyd ist für sich unter 450° vollkommen beständig, mit NO tritt bei 315° regelmäſsige Reduktion ein, wobei Bleioxyd entsteht. Mangansuperoxyd reagiert auf NO von 400° an und verwandelt sich in braunes Sesquioxyd. Man weiſs, daſs NO mit Bariumsuperoxyd Bariumnitrit giebt. Nach SCHÖNBEIN erhält man auch Nitrite, wenn man in k. W. suspendiertes Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd oder Silberoxyd mit NO schüttelt. Bei diesen Rkk. konnte der im W. gelöste oder dem Oxyd anhängende O eine Rolle spielen, und Vff. haben daher diese Versuche unter Ausschluſs von Luft wiederholt. Der Erfolg war derselbe, namentlich deutlich bei dem Bleisuperoxyd. (Cr. **114**. 1476—79. [20/6.*].) SACHSSE.

A. Besson, *Phosphorbromnitrid.* Die von dem Vf. früher (**91**. I. 253) beschriebene Verb. $PBr_3.9NH_3$ giebt bei vorsichtigem Erhitzen unter vermindertem Drucke ein Sublimat, bestehend aus PBr_3N. Die Ausbeute ist allerdings ganz auſserordentlich schwach. Das Bromnitrid bildet farblose Krystalle, die bei 188—190° schm. und im Vakuum bei 150° zu sublimieren anfangen. (Cr. **114**. 1479—81. [20/6.].) SACHSSE.

L. Maquenne, *Einige Eigenschaften der Alkalierdmetalle.* (Vgl. die vorläufigen Mitteilungen des Vf. **92**. I. 273. 427. 474.) Statt des Metalles selbst kann man ihre Amalgame anwenden. Um diese rein zu erhalten, zers. man die konz. Lsg. des Chlorids elektrolytisch bei Ggw. von Hg. Der Vers. gelingt namentlich leicht mit Barium, und mit 8 Bunsenelementen kann man in wenigen Stunden 500 g festes

Amalgam mit ungefähr 15 g Metall erhalten. Dieses Prod. krystallisiert in Würfeln und Oktaedern und hält sich ebenso gut wie das Na-Amalgam. Es zers. W. nur langsam und hat keine stark reduzierenden Eigenschaften, wenigstens war es unmöglich, damit Glykose in Sorbit umzuwandeln, was mit Na-Amalgam sehr rasch geht. Die Affinität des Ba zum Hg ist so groſs, daſs es unmöglich ist, beide Metalle durch Dest. in H-Strome zu trennen. Durch Dest. im Vakuum gelingt es aber, ein Amalgam mit ungefähr 25% metallischem Ba zu erhalten. Dieses Amalgam oxydiert sich rasch an feuchter Luft mit Erhöhung der Temperatur und kann nur im luftleeren Raume oder inaktiven Gasen aufbewahrt werden. Es zers. energisch W., die Rk. wird aber bald schwächer. Erhitzt man das Amalgam mit einer N-haltigen organischen Substanz, so erhält man eine Cyanverb.

Die merkwürdigste Eigenschaft des Ba ist seine Affinität gegen den Stickstoff. Um das *Bariumnitrid* darzustellen, erhitzt man das Amalgam mit 25% Ba in einer Porzellanröhre im N-Strome. Sobald die Temperatur Dunkelrotglut erreicht, dest. der gröſste Teil des Hg ab, und der Rückstand kommt zum Schmelzen. Man steigert alsdann die Temperatur einige Minuten, um den Rest des Hg zu verflüchtigen, wobei sich auch etwas Nitrid zu verflüchtigen scheint, u. läſst erkalten. Das Bariumnitrid bildet eine kompakte, geschmolzene M. von Bronzefarbe und krystallinischer Textur, es ist sehr hart und giebt zuweilen mit dem Hammer Funken. W. zers. es unter Bildung von Baryt, Ammoniak und etwas H, der von etwas unzers. Amalgam abstammt. A. scheint auf Bariumnitrid ohne Einw. zu sein. Die Zus. des Nitrids entspricht der Formel N_2Ba_3. Die Zers. mit W. erfolgt nach der Gleichung:

$$N_2Ba_3 + 6H_2O = 3BaH_2O_2 + 2NH_3.$$

Kohlenoxyd greift das Nitrid bei Rotglut an und giebt Cyanbarium und Baryt:

$$N_2Ba_3 + 2CO = Ba(CN)_2 + 2BaO.$$

Das *Bariumcarbid* C_2Ba erhält man beim Erhitzen des Amalgams mit Kohle in einer H-Atmosphäre (vgl. **92**. I. 474).

Strontiumnitrid N_2Sr_3. Das Strontiumamalgam ist schwerer elektrolytisch darzustellen. Man erhält aus Chlorstrontium ein flüssiges Prod., das kaum 1,2% Metall enthält, und das viel veränderlicher ist als das Ba-Amalgam. Trotzdem ist es möglich, durch Dest. des elektrolytischen Strontiumamalgams im Vakuum und in Glasgefäſsen ein Amalgam mit 20—25% Sr zu erhalten, das alle Eigenschaften des Ba-Amalgams hat. Dasselbe verliert in einer N-Atmosphäre bei Rotglut sein Quecksilber u. verwandelt sich in eine dunkelfarbige Stickstoffverb., die unter dem Hammer Metallglanz annimmt. Die Zers. mit Wasser ist dieselbe wie bei dem Ba-Nitrid. Im CO zersetzt sich das Sr-Nitrid bei Rotglut, liefert aber nur wenig Cyanstrontium. *Calciumnitrid.* Die Darst. des Amalgams auf elektrolytischem Wege aus $CaCl_2$ ist sehr schwer, und man erhält ein Prod. mit nur ungefähr $^5/_{10000}$ Metall, das noch viel leichter als das Sr-Amalgam oxydierbar ist. Trotzdem gelang es dem Vf., einige Zentigramme eines metallisch glänzenden, reichen Amalgams darzustellen, das sich im Stickstoff in ein Nitrid umwandeln lieſs. Die Zus. desselben entspricht nach Analogie mit den anderen Erdmetallen wahrscheinlich der Formel N_2Ca_3. (BPar. [3.] **7**. 366 bis 373. 20/6.) SACHSSE.

Balland, *Aluminium.* LÜBBERT und ROSCHER haben (**91**. II. 780) angegeben, daſs Aluminium von Wein, Branntwein, Kaffee, Thee etc. angegriffen werde u. deshalb zur Herstellung von Feldflaschen und ähnlichen Gefäſsen nicht benutzt werden dürfe. Nach den Verss. des Vfs. trifft dies nicht zu. W., Luft, Wein, Bier, Cider, Wein, Kaffee, Milch, Öl, Butter, Fett etc., Harn, Speichel, Erde etc. haben auf Aluminium weniger Wirkung als auf die gewöhnlichen Metalle (Eisen, Kupfer, Blei, Zink, Zinn). Essig und Kochsalz greifen Aluminium allerdings an, aber so wenig,

daſs dadurch seine Verwendbarkeit nicht in Frage gestellt wird. (Cr. **114**. 1536 bis 1538. [27/6.*].) SACHSSE.

C. Poulenc, *Nickel- und Kobaltfluorid.* Läſst man überschüssiges Fluorammonium auf wasserfreie Chloride einwirken, indem man beide zusammenschmilzt und langsam erkalten läſst, so erhält man eine Masse, die ein Doppelfluorid und Chlorammonium enthält, z. B.:

$$MCl_n + nNH_4F = MF_n.nNH_4F + nNH_4Cl.$$

Die M. ist vollständig in W. l., so daſs man das Chlorammonium durch dieses Mittel nicht entfernen kann. Es läſst sich aber auch nicht verflüchtigen, da beim Steigen der Temperatur die umgekehrte Rk. eintritt und als Rückstand wieder Metallchlorid bleibt. Am einfachsten entfernt man das Chlorammonium durch starken, sd. A., der das eine Doppelfluorid zurückläſst. Dasselbe bildet ein amorphes, in W. ll. Pulver, das sich bei Dunkelrotglut in flüchtiges Fluorammonium und Metallfluorid zers. Die Zers. wird am besten in einen inaktiven Gase vorgenommen, um die Zers. des Fluorids in Oxyd und Oxyfluorid zu vermeiden. Das amorphe Metallfluorid das zurückbleibt, geht beim Erhitzen in wasserfreier HF in krystallinisches Fluorid über. Nach diesem Verf. hat Vf. erhalten: *Nickelfluorid* NiF_2. Dasselbe bildet lange, schön grüne Prismen, fast unl. in W., ganz unl. in A. und Ä., Mineralsäuren greifen es selbst in der Wärme nicht an. D. 4,63. Wasserdämpfe zers. das Fluorid mit Bildung einen schwarzen Oxyds, das die Form des Fluorids beibehält, bei höherer Temperatur bildet sich ein grünes Oxyd, ebenfalls mit Beibehaltung der ursprünglichen Form. H_2S wandelt das Fluorid bei Rotglut in krystallisiertes Sulfid und in HF um. HCl zers. das Fluorid mit Bildung von Chlorid. Das Nickelfluorid verflüchtigt sich bei hoher Temperatur im HF-Strome, ohne zu schm. *Kobaltfluorid*, CoF_2, schm. bei hoher Temperatur im HF-Strome zu einer rubinroten M., verflüchtigt sich aber nur sehr schwer. Es bildet kleine rosenrote Prismen, wl. in W., D. 4,43. Mineralsäuren greifen Kobaltfluorid langsam in der Kälte, schneller in der Wärme an. (Cr. **114**. 1426—29. [14/6.*].) SACHSSE.

H. Brereton Baker, *Die Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber.* Der geringe Gewichtsverlust, den Chlorsilber im Licht erleidet, veranlaſste den Vf., zu untersuchen, ob, während Chlor entweicht, Sauerstoff aufgenommen wird. Es wurde Chlorsilber in einer Kugel dem Lichte exponiert, die mit einer Röhre in Verbindung stand, welche durch Kalilauge abgeschlossen war; es fand eine starke Absorption statt und ebenso in solchen Verss., in denen der Apparat mit Sauerstoff gefüllt war. Um festzustellen, in welchem Verhältnis der aufgenommene Sauerstoff zum abgegebenen Chlor und zum Silber in der dunklen Verb. stehe, wurde das entwickelte Chlor in Jodkaliumlsg. geleitet und das freigemachte Jod bestimmt. Das Silber wurde durch Behandlung des geschwärzten Chlorids mit konz. NH_3 und Wägung des unl. Rückstandes bestimmt, der Sauerstoff durch Behandlung der dunklen Substanz mit reinem Chlor und Messung des entwickelten Gases. Es wurden gefunden:

	Gefunden	Berechnet für Ag_2ClO		Sauerstoff absorbiert	Chlor entwickelt
Ag	78,94	80,75	I	1 Atom	0,70
Cl	14,25	13,27	II	1 Atom	1,26
O	6,81	5,98	III	1 Atom	1,12
			IV	1 Atom	1,26

Das Verhältnis von gebundenem Sauerstoff zu entwickeltem Chlor stimmt nicht gut mit der Formel des *Oxychlorids*, Ag_2ClO, überein; das liegt hauptsächlich an der Schwierigkeit des Arbeitens mit so kleinen Mengen (weniger als 0,1 g des Oxychlorids

sind in 50 g unverändertem Chlorsilber enthalten) u. an der Unsicherheit, die daraus entspringt, daſs die geschwärzte Substanz, wenn sie einige Zeit im Dunkeln aufbewahrt wird, wieder weiſs wird unter erneuter Aufnahme von Sauerstoff und wahrscheinlich unter Bildung eines anderen Oxychlorids. Die Bestimmung des aus der trocknen geschwärzten Substanz durch Erhitzen im Wasserstoffstrom erhaltenen W. giebt für den Sauerstoff Mengen, die bis auf weniger als 1% mit den auf anderen Wegen gefundenen übereinstimmen.

Wenn die schwarze Substanz wirklich ein Oxychlorid ist, darf sie in Abwesenheit von Sauerstoff nicht entstehen; in der That ergab sich, daſs Chlorsilber im Vakuum oder in einer Atmosphäre von CO_2 oder unter reinstem Kohlenstofftetrachlorid nicht dunkel wird. — Kocht man geschwärztes Chlorsilber mit reiner Chlorkaliumlsg., so l. es sich vollständig, und die Lsg. enthält neben Chlorsilber Kaliumhydroxyd; es wird dadurch bewiesen, daſs der Sauerstoff in der geschwärzten Substanz im gebundenen Zustande enthalten ist. (LChS. [2/6.*]; ChN. **65**. 307—8.) Bodl.

E. Péchard, *Hypermolybdänsäure.* Man kann die Säure darstellen, indem man das Ba-Permolybdat mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zersetzt, oder die Molybdänsäure, $MoO_3.2H_2O$, das blaue Molybdänoxyd, sogar metallisches Molybdän in der Kälte mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Dampft man die gelborangene Fl., die man nach dem einen oder anderen Verfahren erhält, im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ein, so scheidet sich gelbes, krystallinisches, in W. l. Pulver ab. Die Lsg. der Hypermolybdänsäure kann ohne Veränderung gekocht werden. Säuren sind ohne Einw., mit Ausnahme der HCl, die unter Cl-Entw. zu Molybdänsäure reduziert. Die krystallisierte Säure hat die Zus. $Mo_2O_7.5H_2O$. Bei 100° entweichen 4 Mol. H_2O, aber erst bei sehr hoher Temperatur entweicht das letzte Mol. H_2O gleichzeitig mit Sauerstoff. Da die Permolybdate der allgemeinen Formel $MMoO_4$ entsprechen, so muſs man die Hypermolybdänsäure als einbasisch ansehen und ihre Formel $MoO_4H.2H_2O$ schreiben. (Cr. **114**. 1481—83. [20/6.*].)
Sachsse.

Organische Chemie.

Robert C. Schüpphaus, *Über die Alkohole von Fuselöl.* Der aus dem Fuselöl gewonnene *Amylalkohol*, welcher vor noch nicht langer Zeit ein ziemlich wertloses Abfallprod. der Rektifikation des Äthylalkohols war, hat eine gröſsere Bedeutung erhalten, da er resp. seiner Äther Verwendung fand zur Darst. von Nitrocellulosefirnis, von künstlichen Fruchtäthern, von Pental, für die Fabrikation von rauchlosem Pulver, für die Isolierung von Alkaloiden, für den Gebrauch in Normallampen und für andere Zwecke. Zur *Analyse* von Fuselöl muſs man dasselbe vollständig durch Behandlung mit Kaliumcarbonat entwässern und dann der wiederholten fraktionierten Dest. unterwerfen. In vier Proben von Fuselöl fand der Vf. 14—23% W., 5,7—14,5% Normalpropylalkohol, 11,0—25,2% Isobutylalkohol, 7,0—36,8% Gärungsamylalkohol und 0,5—2,0% eines über 132° sd. Rückstandes, der wahrscheinlich hauptsächlich aus Amyläthern bestand; D. war 0,8425—0,8630. Die Angabe von Rabuteau, daſs 15% *Isopropylalkohol* im schwedischen Kartoffelfuselöl enthalten seien, beruht wahrscheinlich auf einem Irrtum; der angegebene F. 85° u. die Resultate der Elementaranalyse sind nicht beweiskräftig; K. des Acetats wird von Rabuteau zu 76° angegeben, während Isopropylacetat bei 90—93° sd. Das Aceton, welches Rabuteau aus dem Fuselöl erhielt, kann auch aus Isobutylalkohol entstanden sein. Da Isopropylalkohol leicht durch Überführung in sein Acetat und sein Benzoat identifiziert werden kann, hätte den anderen Forschern, welche Isopropylalkohol im Fuselöl nicht auffanden, dessen Existenz nicht entgehen können. (JAm. **14**. 45—60.) Bodländer.

G. Leperoq, *Einwirkung alkalischer Nitrite auf Monobromfettsäureäther.* STEINER hat (B. **5**. 383) gezeigt, daſs ein Gemisch des Äthyläthers der Monochloressigsäure mit Kaliumnitrit unter Gasentwickelung Kaliumäthyloxalat liefert. Nach dem Vf. ist dies nicht das einzige Prod. der Rk., sondern es bildet sich auch ein N-haltiger Körper. Vf. suchte zunächst nach einer raschen Darstellung des Äthyl-α-brompropionats. Zu diesem Zwecke erhitzt er Propionsäure mit Brom und etwas Schwefel am Rückfluſskühler, wobei sich HBr entwickelt, setzt dann absoluten A. hinzu und fährt mit dem Erhitzen bis zur Bildung des Äthers fort. Der Brompropionsäureäther wird mit Natriumnitrit erhitzt, wobei sich Gas entwickelt, während die Fl. blutrot wird. Über die darin enthaltenen Prodd. spricht sich Vf. noch nicht genauer aus. Auch der α-Brombuttersäureäther reagiert ebenso auf das Nitrit. (BPar. [3.] **7**. 359 bis 361. 20/6.) SACHSSE.

P. Genvresse, *Neue Darstellung der bromierten Fettsäuren.* AUGER und BÉHAL haben (**89**. II. 437) Monochloressigsäure erhalten, indem sie Chlor in ein Gemisch sd. Essigsäure mit Schwefel leiteten. Vf. hat versucht, auf dieselbe Weise Dibromessigsäure darzustellen. Zunächst entsteht dabei *Monobromessigsäure*. In ein Gemisch von 100 Teilen Essigsäure und 5 Teilen Schwefel läſst man tropfenweise Brom einfallen, während man das Gemisch an einem Rückfluſskühler zum Sieden erhitzt. Das Rohr dieses Kühlers muſs weit sein, sonst verstopft es sich durch die fortgerissene Monobromessigsäure. Theoretisch wäre die Operation vollendet, wenn 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Essigsäure angewandt worden ist, da aber Brom mit dem entweichenden HBr fortgerissen wird, so muſs man etwas überschüssiges Brom anwenden. Nach Vollendung der Rk. destilliert man, wobei das Thermometer rasch auf 207—208°, den K. der Monobromessigsäure, ansteigt; das Destillat krystallisiert und schm. bei 60°. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Will man *Dibromessigsäure* erhalten, so muſs man noch einmal so viel Brom tropfenweise zusetzen und die Temperatur auf ungefähr 150° halten. Bei der Destillation geht dann die Dibromessigsäure bei 230° über und schm. bei 48°. Auf dieselbe Weise kann man auch *α-Monobrompropionsäure* und normale *Monobrombuttersäure* darstellen, obwohl in dem letzten Falle die Ausbeute etwas geringer ist. (BPar. [3.] **7**. 364—66. 20/6.) SACHSSE.

G. Massol, *Normale Brenzweinsäure oder Glutarsäure.* Die Beobachtungen über die Lösungs- und Neutralisationswärmen bestätigen die Resultate, die mit zweibasischen Säuren von einfacher Funktion erhalten wurden: In der Oxalsäurereihe (normale Säuren) sinkt die Bildungswärme der Salze in dem Maſse, als das Molekulargewicht steigt. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem, das Vf. für β-Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure mitgeteilt hat, so bemerkt man, daſs die normale Säure weniger Wärme entwickelt, als die anormale Säure. Dieselbe Thatsache ergiebt sich bei dem Vergleiche der Bildungswärmen von neutralem Kaliumsuccinat +46,46 Cal. und von Kaliumisosuccinat oder Methylmalonat +49,22 Cal. Die Bildungswärmen normaler zweibasischer Säuren sind niedriger, als die Bildungswärmen ihrer nicht normalen Isomeren. (Cr. **114**. 1437—38. [14/6.*].) SACHSSE.

L. Claisen, *Über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigester.* Wie Vf. mit ZEDEL früher fand, liefert Chlorkohlensäureester mit Natriumacetylaceton 2 Verbb., in geringer Menge den eigentlichen Carbonsäureäther $\begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}>CH.COOC_2H_5$, oder Diacetessigester, als Hauptprod. die isomere, von der Hydroxylform des Acetylacetons abzuleitende Verb., den Acetylacetonkohlensäureäther, $\begin{matrix}CH_3.C-O-COOC_2H_5\\\quad\quad>CH\\CH_3.CO\end{matrix}$. Der erste Ester hat saure Natur und wird leicht in Alkaliacetat und Acetessigester gespalten, der zweite liefert keine Salze und wird durch

Alkali in Acetonylaceton, CO_2 und A. übergeführt. Analog entsteht als Hauptprod. aus Natriumacetessigester die Verb. $CH_3.C:C.COOC_2H_5$ / $O—COOC_2H_5$ und nur als Nebenprod. der Acetmalonsäureester, $CH_3.CO.CH(COOC_2H_5).COOC_2H_5$. Die Beobachtungen am Natriumacetessigester wurden gleichfalls von MICHAEL (**88**. 1202) gemacht, er fand den Acetmalonsäureester als Rksprod. nicht, wies aber dessen Verschiedenheit vom Hauptprod. nach. MICHAEL's Ansicht, daſs zwei labile Nebenformen des Acetessigesters, $CH_3.C(OH):CH.COOC_2H_5$ und $CH_3.CO.CH:C(OH)OC_2H_5$, existieren, kann Vf. nicht teilen, da er aus Natriummalonsäureester und Chlorkohlensäureester immer nur Methantricarbonsäureester erhielt. Die früher angenommene Möglichkeit, daſs ein Acetmethantricarbonsäureäther entstanden sei, ist durch genaue Verss., über die ausführlich berichtet wird, ausgeschlossen, besonders auch durch eine Molekulargewichtsbestimmung. Eine ähnliche Atomverschiebung findet bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Camphocarbonsäureester statt (BRÜHL **92**. I. 197). (B. **25**. 1760—76. 13/6. [28/5.] Aachen. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

L. Claisen, *Über die Konstitution des Acetessigäthers und der sogenannten Formylverbindungen der Säureäther und Ketone.* Nef. tritt neuerdings wieder (**92**. I. 20) für die GÜNTHER'sche Acetessigesterformel ein. Thatsächlich werden zwei Verbindungsreihen aus dem Acetessigester erhalten, solche des Acetoncarbonsäureesters und solche des Oxycrotonsäureesters. Für die Feststellung der Formel ist also das Studium der Rkk. nicht zu verwenden. Die physikalischen Eigenschaften, Molekularrefraktion und magnetische Molekularrotation sprechen für die Ketonformel. Vf. hat weiter Verbb. dargestellt, die zweifellos die Gruppe $CO.CH:C(OH)$ enthalten, und deren Verhalten von dem des Acetessigester wesentlich abweicht. Sie liegen vor in den sogen. Formylderivaten der Ketone und Säureäther, die analog den Oximidoverbb. als Oxymethylenverb. zu betrachten sind (vgl. PECHMANN **92**. I. 737). PECHMANN's Schluſs auf die Konstitution des Formylessigesters und die Umsetzung zwischen dem Na-Salz und Benzoylchlorid ist allerdings hinfällig, da (vgl. vor. Ref.) auch Natriumacetessigester einen neutralen Körper liefert, ohne daſs man dem Acetessigester die Hydroxylform zuschreiben kann. — Über eine eigentümliche Isomerie der Oxymethylenverbb. soll später berichtet werden. (B. **25**. 1776—87. 13/6. [28/5.] Aachen. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Arthur Michael, *Zur Konstitution des Natriumacetessigäthers.* Frühere Verss. des Vfs. ergaben, daſs bei Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther Carbäthoxylacetessigäther, $CH_3—\dot{C}O(CO_2C_2H_5)—\dot{C}H—CO_2C_2H_5$, und ferner bei Einw. von Acetylchlorid auf Natriummalonsäureäther der wirkliche Acetmalonsäureäther, $CH_3—CO—CH{=}(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht. Hieraus ergab sich für den Natriumacetessigäther die Konstitution $CH_3—CONa—CH—CO_2C_2H_5$, für den freien Ä. die Struktur $CH_3—CO—CH_2—CO_2C_2H_5$, und bezeichnet Vf. diese Isomerieerscheinung zum Unterschied von Desmotropie, Tautomerie oder Pseudoform mit dem Namen *Merotropie*. J. U. NEF erteilte dem aus Chlorkohlensäureäther und Natriumacetessigäther erhaltenen Produkte die Formel eines Acetmethintricarbonsäureäthers, da hierbei auch Acetmalonsäureäther auftrat. Bei Wiederholung der Unters. fand Vf. ebenfalls, daſs etwas Acetmalonsäure auftritt, die genauere Unters. des Hauptprod. in Bezug auf Dampfdichte etc. und die Verss. mit den entsprechenden Äthylhomologen lassen aber keinen Zweifel, daſs es sich um einen Di- u. nicht um einen Tricarbonsäureäther handelt. — Chlorkohlensäureäther u. Natriumäthylacetessigäther geben in äth. Lsg. als Hauptprodukt *Carbäthoxyläthylacetessigäther*, $CH_3—CO(CO_2C_2H_5)—C(C_2H_5)—CO_2C_2H_5$ (K. 146° bei 20 mm, neutral). Letzteres wird durch festes Natriumäthylat in der Kälte in Äthylacetessigäther, etwas Kohlensäureäther u. kohlen-

saures oder äthylkohlensaures Natrium zersetzt und giebt mit Phenylhydrazin die Verb. $C_6H_5NH—NHCO_2C_2H_5$. — Acetylchlorid und Natriumäthylmalonsäureäther liefern einen dem Carbäthoxyläthylacetessigäther isomeren Körper, $CH_3—CO—C(C_2H_5)=(CO_2C_2H_5)_2$, (K. 137° bei 20 mm, neutral), zersetzt sich durch festes $NaOC_2H_5$ in Äthylmalonsäureäther, Essigäther und Natriumacetat, giebt mit freiem Phenylhydrazin die Verb. $C_6H_5—NH—NH—CO—CH_3$, mit Phenylhydrazinacetatgemisch das Hydrazon, $C_6H_5N_2H—C(CH_3)—C(C_2H_5)=(CO_2C_2H_5)_2$ (F. 43—44°). — Über Versuche hinsichtlich des Verhaltens der freien Acetessigäther u. deren Natriumderivate gegen Phenylhydrazin wird später berichtet. — Läfst man Acetessigäther, resp. dessen Homologe mit wss. Lsgg. von salzsaurem Phenylhydrazin zusammenstehen, so resultieren schon in der Kälte die Salze der Pyrazolone. Die Geschwindigkeit der Pyrazolonbildung wird durch Zusatz von einigen Tropfen freier Säure erhöht, und geht dieser Bildung wohl jene des betreffenden Hydrazons oder Hydrazonderivats voraus. — Mit Aldehyden liefert eine wss. Lsg. von salzsaurem Phenylhydrazin auch in Ggw. von wenig freier Mineralsäuren sofort Hydrazone, welche mit jenen mittels Phenylhydrazinacetat erhältlichen identisch sind. — Ketone geben die Hydrazone mit salzsaurem Hydrazin erst nach längerem Stehen, mit Acetatlsg. dagegen sofort. — Entsprechend dem Verhalten des festen Phenylhydrazinderivates des Acetessigäthers, sowohl durch freie Mineralsäuren als auch Alkalien in das Salz oder Natriumderivat des Phenylmethylpyrazolons überzugehen, wird das Antipyrin in einer Operation durch Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Phenylhydrazin, Methylalkohol u. Acetessigäther gewonnen. Dasselbe entsteht auch durch Einw. von Salzen des symmetrischen Methylphenylhydrazins auf Acetessigäther. (Jpr. [2.] **45**. 580—90. 4/6.) WACHTER.

G. Carrara, *Bildung des Methyläthylsulfins und Methyläthylsulfids.* Die Methode des Vfs. besteht in der direkten Einw. von Jod auf die Alkoholsulfide. Bei Verwendung von Methylsulfid erfolgt die Rk nach der Gleichung:

$$4S(CH_3)_2 + J_2 = 2S(CH_3)_2J + S_2(CH_3)_2.$$

Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Methyl- und Äthylsulfid. Man l. in einem Gemisch der beiden Sulfide Jod auf, bis dessen Menge 10% des Gemisches beträgt, und erwärmt im geschlossenen Rohre 24 Stunden lang auf 120—140°. Nachdem die Fl. von überschüssigem Jod befreit ist, führt man das Sulfin in das Chloroplatinat über, das nach der Platinbestimmung ein Gemisch von Methyläthylsulfinchloroplatinat, $[(CH_3)_2.S.C_2H_5Cl]_2PtCl_4$, und von Methylsulfinchloroplatinat, $[(CH_3)_2.S.Cl]_2PtCl_4$, ist. In dem ursprünglichen Produkt finden sich aufserdem Methyläthylsulfid und Methylsulfid. Die Rk. des Jodes auf das Gemisch von Methyl- u. Äthylsulfid erfolgt also nach der Gleichung:

$$4S(CH_3)_2 + S(C_2H_5)_2 + J_2 = S(CH_3)_2C_2H_5J + S(CH_3)_2J + S.CH_3.C_2H_5 + S_2(CH_3)_2.$$

Ersetzt man bei diesem Versuche das Methylsulfid durch Amylsulfid, so erhält man nur Äthylsulfin, das Amylsulfid nimmt also an der Rk. nicht teil.

Umwandlung der Dibromverbindung des Methylsulfids in Sulfin. Brom reagiert direkt auf die Alkoholsulfide, indem es sich hinzu addiert und mit Methylsulfid die von CAHOURS beschriebene Verb. $S.(CH_3)_2Br_2$ bildet. Erwärmt man diese Verb. einige Stunden mit überschüssigem Methylsulfid, so erhält man leicht das Sulfin. (RAL. [5.] **1**. 306—12. [8/5.*].) SACHSSE.

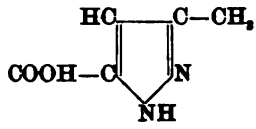
C. A. Lobry de Bruyn, *Hydroxylamin.* Zur Darstellung des freien Hydroxylamins behandelt Vf. das käufliche HCl-Salz in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat unter Vermeidung eines Überschusses desselben, filtriert dann vom NaCl ab und destilliert die methylalkoholische Lsg. bei 40 mm. Zuletzt geht das

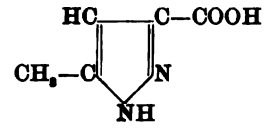
reine Hydroxylamin bei ca. 60° über. Es findet bei der Destillation teilweise Zers. statt, die sich bis zur Explosion steigern kann, wenn das heiſse Hydroxylamin oder seine konzentrierte Lsg. mit der Luft bei gewöhnlichem Druck in Berührung kommt. Salze und noch mehr freie Basen selbst in geringer Menge fördern die Zersetzung. — Das reine Hydroxylamin krystallisiert in Nadeln oder bei raschem Erstarren in Lamellen, F. 33°, K. 58° bei 22 mm. Zwischen 90—100° zersetzt es sich schon lebhaft, über 100° explodiert es. Mol.-Gew. (nach RAOULT) 33—36,1 gef., 33 ber. Es ist stark hygroskopisch und sehr flüchtig. Die Halogene und $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, BaO_2, PbO_2 zersetzen es unter heftiger Reaktion. Sauerstoff führt es, auch in verd. Lsg., allmählich in salpetrige Säure über. Natrium giebt in der äther. Lsg. einen weiſsen Nd., vermutlich NH_2ONa. Hydroxylamin löst verschiedene Salze auf und vermag auch die Rolle des Krystallwassers zu spielen, z. B. in $ZnCl_2.2NH_2OH$, $BaCl_2.2NH_2OH$, $CdCl_2.2NH_2OH$. Eigentümlicher Weise geben Lsgg. von $BaNO_3$ u. K_2SO_4 in Hydroxylamin miteinander vermischt keinen Nd. von $BaSO_4$. Vf. nimmt an, daſs die Zers. des H. durch Alkalien (und vielleicht auch die durch Salze) in wss. Lsg. nach der Gleichung:

$$NH_2OH + H_2O = NH_3 + H_2O_2$$

vor sich geht. Daraus würde sich erklären, daſs H. in manchen Fällen, z. B. gegen Krokonsäure (NIETZKY und BENKISER, Ber. **19**. 307) oxydierend wirkt, indem es C(OH)-Gruppen in CO-Gruppen überführt. (RPB. **11**. 18—50. Amsterdam. Lab. Mar. Néerl. April.) MUHLERT.

G. Marchetti, *Neue Pyrazolderivate.* In einer früheren Mitteilung (**92**. I. 135) hat Vf. berichtet, wie er durch Hydrogenation des 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazols das Dimethylpyrazol erhalten hat, und wie er dieses durch Permanganat oxydiert hat, um eine Dicarbonsäure, $C_3H(COOH)_2N_2H$, darzustellen. Vf. hat nun diese Unters. fortgesetzt, wobei sich ergab, daſs die durch Oxydation des Dimethylpyrazols entstehende krystallinische Substanz ein Gemisch von zwei Säuren, der 3-3-Dicarbopyrazolsäure und der Methylcarbopyrazolsäure ist. Die Oxydation des Dimethylpyrazols erfolgt in schwach alkal. Lsg. mit der zur Oxydation von 2 Mol. Methyl hinreichenden Menge Permanganat. Die nach der Oxydation filtrierte u. konzentrierte Fl. giebt auf Zusatz von HCl einen flockigen Nd., der fast nur aus Dicarbopyrazolsäure besteht. Aus dem Filtrate zieht Ä. die Methylcarbopyrazolsäure aus. *3-5-Dicarbopyrazolsäure*, $C_3H(COOH)_2N_2H + H_2O$. Man löst den erwähnten flockigen Niederschlag in W., sättigt mit NH_3 und fällt mit $BaCl_2$. Der weiſse krystallinische Nd. besteht aus $C_3H(COO)_2BaN_2H.H_2O$ und wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure zers. Aus dem Filtrate krystallisiert die Säure beim Erkalten in schönen nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten Krystallen, die in A. und Ä. wl. sind und bei 180° schm., wobei sie CO_2 verlieren und sich in *Pyrazol* umwandeln. Die Ausbeute an Pyrazol, F. 69—70°, K. 186—188°, ist fast theoretisch. *Methylcarbopyrazolsäure*, $C_3H(CH_3)(COOH)N_2H$. Dieselbe geht, wie erwähnt, in die äther. Lsg. über und bleibt beim Verdampfen des Ä. als weiſse M. zurück, die in h. W. gelöst und mit Kalkmilch gesättigt wird. Das beim Erkalten krystallisierende Kalksalz $[C_3H(CH_3)N_2HCOO]_2Ca.3H_2O$ wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure unter Zusatz von A. zersetzt, aus dem Filtrate krystallisiert beim Erkalten die freie Säure, die auch nach dem Umkrystallisieren schwach gelblich erscheint und krystallwasserfrei ist. Sie schm. bei 235—236°, fängt dann an, CO_2 zu verlieren und sich in Methylpyrazol umzuwandeln. Über die gegenseitige Stellung des Methyls u. Carboxyls in dem Molekül der Säure kann man nichts sagen, daſs man nicht beweisen kann, welches der beiden Methyle im Dimethylpyrazol leichter oxydierbar ist. Die Säure hat also eine der beiden folgenden Formeln:





Dasselbe gilt auch von dem aus der Säure abstammenden Methylpyrazol, in dem das Methyl die Stellung 3 oder 5 annehmen kann.

Methylpyrazol, $C_3H_3(CH_3)N_2H$, bildet, durch Erhitzen von Methylcarbopyrazolsäure auf ihren F. dargestellt, eine dichte, farblose Fl., die bei 200° sd. u. bei —16° noch nicht fest, sondern nur dickflüssiger wird, sie ist l. in allen Mitteln, die wss. Lsg. wird mit $HgCl_2$ und ammoniakalischem Silbernitrat gefällt. Das Chloroplatinat, $[C_3H_3(CH_3)N_2H.HCl]_2PCl_4.2H_2O$, scheidet sich nur aus konz. Lsgg. ab und ist ll. Auch dieses Chloroplatinat verliert beim Erhitzen 4HCl und geht über in $[C_3H(CH_3)N_2H]_2PtCl_2$. (RAL. [5.] **1**. 356—62. [15/5.*].) SACHSSE.

Augustus E. Dixon, *Die Einwirkung von Brom auf Allylthiocarbimid.* Nach PROSKAUER und SELL reagiert Brom mit Phenylthiocarbimid nach der Gleichung:

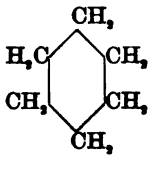
$$3C_6H_5NCS + 2Br = \begin{matrix} C_6H_5.NC.SBr \\ C_6H_5.NC.SBr \end{matrix}\!\!>S + C_6H_5.NC$$

unter Bildung eines orangeroten festen Dibromids. Auf Allylthiocarbimid wirkt Brom in Chlf.-Lsg. unter Bildung von *Dibrompropylthiocarbimid*, ölige, in W. unl., in A. l. Fl. von D^{17}_{17}. 1,9712, die bei Destillation unter gewöhnlichem Druck sich zersetzt. Bei Einw. von Anilin auf das Carbimid wird HBr entwickelt, und es entsteht eine Verb. der Formel $C_{10}H_{11}BrN_2S$, wahrscheinlich n-Phenylbromtrimethylen-n-thioharnstoff, unl. in W., l. in A., F. 103—104°; die Verb. wird durch Behandlung mit ammoniakalischem Silbernitrat oder beim Kochen mit einer alkal. Lsg. eines Bleisalzes nicht entschwefelt. (LChS. [2/6.*]; ChN. **65**. 308.) BODLÄNDER.

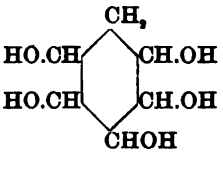
W. Markownikoff, *Die Naphtene und deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen.* (1. Teil.) Soweit erforscht, nehmen die Naphtene eine intermediäre Stellung zwischen den Paraffinen und den eigentlichen Benzolderivaten ein, und bilden ihre Derivate demnach eine eigene Klasse von Körpern, die Klasse der Naphtenverbb. Die Naphtene unterscheiden sich von den ihnen isomeren Olefinen dadurch, daſs sie Brom nicht direkt zu addieren vermögen. Es gehören hierher: 1. *Hexahydrobenzol* (KIJNER) (I), C_6H_{12} (K. 69°; D^0. 0,7539), aus der kaukasischen Naphta, ferner durch Reduktion von Bzl.; — 2. *Hexahydrotoluol* (LOSSEN und ZANDER), C_7H_{14} (K. 97°; D^0. 0,772), kaukasische Naphta; Prod. der trocknen Dest. des Kolophoniums (RENARD); — 3. *Hexahydro-m-xylol* (WREDEN), C_8H_{16} (K. 115—120°; D^0. 0,777), kaukasische Naphta, ferner aus Kolophonium; — 4. *Hexahydromesitylen* (BAEYER), *Hexahydropseudocumol* (KONOWALOFF), C_9H_{18} (K. 135—138°); ferner C_9H_{18} (K. 135—136°) aus Naphta; ferner *Hexahydropropylbenzol* (TSCHITSCHIBABIN), C_9H_{18} (K. 140—142°); — 5. Mit der Formel $C_{10}H_{20}$: a. *Dodekahydronaphtalin* (WREDEN) (K. 153—158°); — b. aus Naphta (K. 160—162°); — c. aus Naphta (K. 168 bis 170°); — d. aus Menthol (K. 168,5—170°); — e. aus Terpinhydrat (K. 168,5 bis 170°); — f. aus Campher (K. 167—169°); — g. *Tetrahydroterpen* (ORLOFF) (K. 162 bis 167°). — h. Aus Naphta wurden noch gewonnen: $C_{11}H_{22}$ (K. 179—181°); $C_{12}H_{24}$ (K. 197°); $C_{14}H_{28}$ (K. 240—241°); $C_{15}H_{30}$ (K. 246—248°). — Wie aus den einzelnen Angaben ersichtlich, werden die Naphtene durch Hydrogenisation aromatischer KWstoffe (mittels HJ oder Natriumamalgam) oder aus Naphta oder aus Produkten der trockenen Dest. gewonnen. Bezeichnet man Hexanaphten oder Hexamethylen einfach mit *Naphten*, so unterscheidet man bei den Oktonaphtenen, z. B. die Isomeren:

o-, m- und p-Dimethylnaphtene, Äthylnaphten etc. — Bei gewissen Rkk. (Oxydation, Erhitzen mit Schwefel auf 200°; mittels rauchender Schwefelsäure, Bromierung bei Ggw. von Al_2Br_6), gehen die Naphtene in aromatische Verbb. über. — Die geschlossene Kette zeigt sich in der Unfähigkeit der Naphtene, direkt zu addieren, u. in den höheren spez. Gewichten als bei den Olefinen u. Paraffinen. — Zu den Derivaten der Naphtene C_nH_{2n} gehören u. a. die Dihaloidhydrate der Terpene $C_{10}H_{18}Cl_2$; das Menthol u. seine Derivate; das Terpin, $C_6H_8(CH_3)(C_3H_7)(OH)_2$; der Qercit (II); der Inosit (sechsatomiger A. des Hexanaphtens); die Chinasäure (Tetraoxyheptanaphtensäure), $C_6H_7(OH)_4CO_2H$; die von Baeyer aus Phtal-, Terephtal- und Mellithsäure dargestellten Hexahydrosäuren). — Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Monohalogenderivaten der Naphtene gelangt man zu den *Naphtylenen* C_nH_{2n-2}, welche zwei Atome Brom fixieren und sich in Schwefelsäure lösen. Sie absorbieren Sauerstoff in freiem Zustande, gehen mit HJ wieder in Naphtene über und riechen ähnlich wie Terpentinöl. Zur Naphtylenreihe gehören u. a.: Die *Tetrahydrobenzole; Heptanaphtylen*, C_7H_{12} (K. 102—104°) aus Naphtaheptanaphten; *Oktanaphtylen*, C_8H_{14} (K. 119—120°) aus Naphtaoktonaphten; *Nononaphtylen*, C_9H_{16} (K. 131—133°), aus Naphtanononaphten; *Menthen*, $C_{10}H_{18}$ (K. 169—170°), aus Menthol. Von Naphtylenderiaten seien erwähnt: die Tetrahydrobenzoësäuren; die Tetrahydroderivate der Phtalsäuren und Pyromellithsäure; die entsprechenden Verbb. aus der Gruppe der Terpene etc. — Naphtylene anderer Struktur: Im Gegensatz zu den eigentlichen Naphtylenen, z. B. von der Formel (III) können bei einem Chloratom in der Seitenkette sich die *Pseudonaphtylene*, z. B. Formel (IV) bilden. Aufserdem wäre auch die Entstehung von Körpern der Formel (V) denkbar, und müfste man daher den eigentlichen Naphtylenen eine Reihe von KW-stoffen C_nH_{2n-4} zur Seite stellen, die sich von ihnen durch Mangel an Additionsfähigkeit unterscheiden werden. (Schluſs folgt):

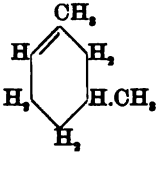
I



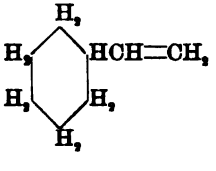
II



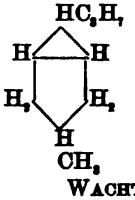
III



IV



V



(Jpr. [2.] **45**. 561—80. 4/6.) Wachter.

P. Cazeneuve, *Umwandlung von Gallussäure in Pyrogallol.* Setzt man zu Gallussäure das doppelte ihres Gewichtes an Anilin, so wird die anfänglich flüssige M. plötzlich unter Temperaturerhöhung fest, und es bildet sich ein Anilingallat. Erhitzt man die M., so entwickelt sich gegen 120° regelmäfsig CO_2 ohne wahrnehmbare Temperaturerhöhung, die bis zum K. des Anilins (180°) fortdauert. Nach Aufhören der Gasentwickelung erhält man beim Erkalten Anilinpyrogallat in langen Nadeln, manchmal von mehreren Zentimetern. Dieses Pyrogallat ist sehr unbeständig und verliert an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, schneller im Vakuum, sein Anilin. Bzl. und Toluol zers. in der Kälte die Krystalle, entziehen ihnen Anilin u. lassen fast reines Pyrogallol zurück. Das Pyrogallat hat die Zus. $C_6H_6O_3.2(C_6H_5.NH_2)$.

Andere flüssige aromatische Amine sind zur Umwandlung der Gallussäure ebenfalls geeignet. Pyridin, das bei 116,5° sd., zers. Gallussäure beim Sieden nicht, man erhält aber fortschreitende Zers. beim Erhitzen auf 130° im geschlossenen Rohre. Der F. des Pyrogallols, mittels Anilin erhalten und durch Umkrystallisieren aus sd. Toluol gereinigt, liegt bei 132° (nicht korr.). Die Lehrbücher geben 115° an. Diese Angabe ist irrig, denn auch Pyrogallole, die sich Vf. aus dem Handel verschaffte, schm. nach dem Umkrystallisieren aus Toluol bei 132°. (Cr. **114**. 1485—87. [20/6.*].)

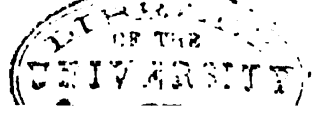
SACHSSE.

Ch. Lauth, *Diamidosulfobenzid.* Man erhält die Verb. $SO_2{=}(C_6H_4NH_2)_2$ leicht nach folgendem Verfahren. Man l. Sulfobenzid in dem 3-fachen Gewichte Salpetersäure von 48°, die mit ihrem 5-fachen Gewichte Schwefelsäure vermischt ist. Die M. erhitzt sich stark, und man erhält diese Temperatur während einer halben Stunde. Beim Abkühlen gesteht die M. zu Krystallen, die nach dem Auswaschen der Säuren mit A. bei 197° schm. Dinitrosulfobenzid darstellen. Man reduziert diese Verb., indem man sie mit Zinn und HCl behandelt, dann wird das Zinn mit H_2S entfernt und die Base mit Ammoniak gefällt. Ein oder zwei Krystallisationen aus A. oder Bzl. genügen zur Reinigung. Das Diamidosulfobenzid bildet rhomboidale Prismen, die bei 165—170° schm., es wird von Zink und Schwefelsäure nicht angegriffen. Die Versuche, auf diese Weise p-Amidothiophenol, $SH.C_6H_4.NH_2$, und endlich Thio- oder Dithioanilin darzustellen, waren vergeblich. Nach den gewöhnlichen Rkk. erhält man aus dem Diamidosulfobenzid eine grofse Menge von Farbstoffen. (BPar. [3.] **7**. 361—62. 20/6.)

SACHSSE.

Leone Pesci, *Quecksilberanilide.* Man erhält diese Verbb. durch Einw. von Anilin auf Merkurisalze, ihre Konstitution ist noch zweifelhaft, denn manche Autoren sehen sie als Additionsprodukte, andere als Salze eines hypothetischen Metallamins des Merkuridiphenyldiamins, $N_2.H_2.(C_6H_5)_2Hg$, an. Vf. hat zur Aufklärung dieser Verhältnisse eine Untersuchung unternommen, indem er die Darstellung des erwähnten Metallamins durch Einw. von Anilin auf Quecksilberoxyd in statu nascendi versuchte. Unter diesen Umständen erhält man eine gut krystallisierte Substanz, die nach ihrem Verhalten gegen Säuren eine Verb. zwischen einem neuen Amin, dem *Merkuriphenylamin*, C_6H_5HgN, mit Anilin ist. Dieses funktioniert wahrscheinlich als Krystallanilin. Man versetzt eine wss. Lsg. von reinstem Anilin, die etwas Natron enthält, tropfenweise mit einer Sublimatlsg. Das dabei niederfallende krystallinische Pulver hat die Zus. $4C_6H_5HgN.5C_6H_7N$. Durch Einw. verschiedener Lösungsmittel läfst sich daraus $6C_6H_5HgN.7C_6H_7N$ und $C_6H_5HgN.C_6H_7N$ gewinnen.

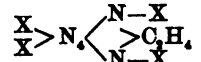
Durch Einw. von Säuren auf diese Produkte erhält man *Salze des Merkuriphenylamins.* Mit *Essigsäure* entsteht eine Lsg., aus der sich glänzende farblose oder schwach gelblich gefärbte, durchsichtige, das Licht stark brechende, in W., A. und Ä. unl., in Essigsäure und in wss. Lsg. von Anilinacetat l. Prismen von der Zus. $C_6H_5HgN.C_2H_4O_2$ absetzen. Dieselbe Verb. erhält man auch, wenn man eine der oben erwähnten Anilinverbb. des Merkuriphenylamins mit einer konz. wss. Lsg. von Anilinacetat zusammenbringt. Die Anilinverb. löst sich auf und es erfolgt dann Abscheidung von Anilin. Man filtriert, verd. stark mit W. u. beobachtet dann, dafs aus der klaren Lsg. sich Krystalle des Acetats abscheiden. Behandelt man das feinzerteilte Acetat mit einer stark verd. Kalilösung, so l. es sich auf, setzt man dann konz. Kalilauge zu, so scheiden sich farblose, perlmutterglänzende Blättchen des Merkuriphenylamins, C_6H_5HgN, ab. Das Merkuriphenylamin hat stark alkal. Rk. und kaustischen Geschmack, es ist in W. fast unl. und zers. sich in der Wärme, ohne zu schm. Behandelt man eine Lsg. des Acetats in verd. Essigsäure mit einer Lsg. von Na-Nitrat, so erhält man einen flockigen Nd., der bald mikrokrystallinisch wird und das Nitrat $C_6H_5HgN.NHO_3$ darstellt, unl. in W., l. in Mineralsäuren und in



Ätzkali. In ähnlicher Weise erhält man das ebenfalls krystallinische Sulfat $C_6H_5HgN.H_2SO_4$.

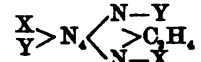
Setzt man zu einer verd. essigsauren Lsg. des Acetats eine verd. Lsg. von Jodkalium, so entsteht ein flockiger, hellgelber Nd. des Jodhydrats, $C_6H_5HgN.HJ$, in ähnlicher Weise erhält man das Brom- und Chlorhydrat. Identisch mit dem Chlorhydrat ist die Verb., die FORSTER durch Vermischung sd. alkoh. Lsgg. von Sublimat und Anilin erhielt. Das Chlorhydrat l. sich leicht in einer alkoh. sd. Lösung von Anilinchlorhydrat, beim Abkühlen kryst. das Doppelsalz $C_6H_5HgNHCl.C_6H_7NHCl$. (RAL. [5.] **1**. 312—19. [8/5.*].) SACHSSE.

R. Meldola und **F. W. Streatfeild**, *Äthylenderivate von Diazoamidoverbindungen.* In ähnlicher Weise wie Alkyldiazoamide durch Einw. von Alkylhaloiden auf Diazoamide, die mit der berechneten Menge Ätzkali oder Ätznatron in A. gelöst sind, dargestellt wurden (**89**. II. 137. 289; **90**. II. 656), können Äthylenderivate erhalten werden, wenn man statt des Alkylhaloids Äthylendibromid anwendet. Die erhaltenen Prodd. haben die allgemeinen Formeln:



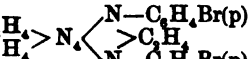
Normales Äthylendiazoamid

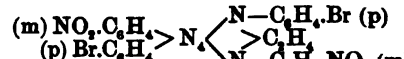
und



Gemischtes Äthylendiazoamid.

Bisher wurden dargestellt: , F. 116—117°, dunkelorangefarbene Nadeln aus Diazoamido-p-toluol, die Verb. I, gelbgrüne Nadeln vom F. 147° aus Diazoamido-p-brombenzol, u. die Verb. II, bräunliche Nadeln vom F. 152°, aus dem gemischten Diazoamid, welches durch Einw. von diazotiertem m-Nitranilin auf p-Bromanilin oder umgekehrt entsteht.





Die Alkylendiazoamide sind sehr beständig, werden aber wie die Alkylderivate durch längere Berührung mit konz. HCl bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Die Zersetzungsprodukte sind noch nicht genauer untersucht. (LChS. [2/6.*]; ChN. **65**. 307.) BODLÄNDER.

J. Hausser und **P. Th. Müller**, *Zersetzung von Diazoverbindungen.* In ihrer letzten Mitteilung (**92**. I. 805) haben Vff. die Geschwindigkeit der Zers. des p-Diazotoluolsulfats gegeben, und sie untersuchen nunmehr das Diazobenzolsulfat, wobei sich unerwartete Schwierigkeiten ergaben. Die Zers. läßt sich ausdrücken durch die komplizierte Gleichung:

$$\frac{dx}{d\theta} = C(A-x) + 2\,\frac{k}{\lambda}\,x(\mu + x).$$

Diese Formel ist eine ganz allgemeine, während die frühere:

$$\frac{dx}{d\theta} = C(A-x)$$

nur für gewisse Fälle anwendbar ist. Der Ausdruck $2kx(\mu + x)$, der in die obige Gleichung eingeführt ist, ist durch die Zersetzungsprodd. der Diazokörper bedingt, die Phenole u. Säuren sind. Um den Einfluß zu bestimmen, der jeder dieser Körpergruppen zukommt, haben Vff. die Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmt: 1. von einem Gemenge von Diazobenzolsulfat und Phenol in äquimolekularen Verhältnissen. 2. von einem Gemisch des Diazokörpers mit Schwefelsäure. Hiernach hängt die

verzögernde Wirkung ausschliefslich am Phenol. Diese Thatsache könnte zu dem Schlusse führen, dafs die Diazoverbindung und Phenol eine Verb. bilden, die durch W. zersetzbar ist:

$$C_6H_5N_2SO_4H + C_6H_5.OH = C_6H_5N_2.OC_6H_5 + H_2SO_4.$$

Hirsch hat (**91**. I. 319) diese Hypothese bereits aufgestellt. Indes halten Vff. dies nicht für die wahre Erklärung, da sie erkannt haben, dafs die verzögernde Wirkung nicht allein an den Phenolkörpern hängt, sondern an jeder Art von Körpern, die vom Benzol abstammen. Benzoesäure, Phenylsulfosäure, Benzaldehyd verhalten sich wie Phenol, u. es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Ggw. des Benzolkerns diese Wirkung hat. Nimmt man Körper aus der fetten Reihe, so beobachtet man nichts dergleichen. Alkohol, Oxalsäure, Zucker, die in äquimolekularen Verhältnissen mit Diazobenzolsulfat gemischt werden, haben auf die Konstante *C* keinen Einfluſs. (Cr. **114**. 1438—41. [14/6.*].) Sachsse.

Hugo Schiff und **A. Vanni**, *Über Amido- und Urethanotolyloxamsäuren*. (A. **268**. 305—49. — C. **90**. II. 310; **91**. I. 742. 824. 1061; **92**. I. 385.) Bodländer.

O. Wallach, *Vergleichung des Bornylamins und Fenchylamins;* bearbeitet von **J. Griepenkerl**. In Ausdehnung der Unterss. der Beziehungen zwischen den Verbb. der Campher- und der Fencholreihe ging Vf. an das nähere Studium von Bornylamin und Fenchylamin, und wurden hierbei folgende Resultate erhalten: A. *Bornylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$ (F. 159—160°, K. 199—200°, sehr flüchtig, all. in A., Ä.) erhalten nach Leuckart und Bach durch Erhitzen (220—230°; 5 Stdn.) von 4 g Campher mit 4 g Ammoniumformiat, Zersetzen des Formylbornylamins durch alkoh. KOH etc. — Derivate des Bornylamins: 1. *Chlorhydrat* (Nadeln durch Sublimation). — 2. *Tartrat*, $C_{10}H_{17}NH_2.C_4H_6O_6 + H_2O$ (Nadeln oder spiefsige Krystalle aus h. A.). — 3. *Pikrat*, $C_{10}H_{17}NH_2.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (goldgelbe Nadeln, ll. in A., fast unl. in Ä.). — 4. *Dibornylsulfoharnstoff*, $CS(NHC_{10}H_{17})_2$ (F. 223—224°, durchsichtige Krystalle aus A.) erhalten aus der Verb. von Bornylamin mit Schwefelkohlenstoff durch Kochen mit A. (96%ig; 10—15-fache Menge). — 5. Freies Bornylamin oder die Formylverb. wird durch Erhitzen (200—210°) mit Essigsäureanhydrid ($1^1/_2$—2-fache Menge) in *Camphen* übergeführt. — 6. Chromsäure oxydiert Formylbornylamin zu einem stickstofffreien Körper der Zus. $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{16}O$ (F. 159°, sehr flüchtig, campherähnlicher Geruch). — 7. Alkyljodide wirken leicht auf Bornylamin, u. entsteht z. B. mittels Benzylchlorid (bei 140—150°) das *Monobenzylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NH.CH_2C_6H_5$ (K. 184° bei 14 mm, farbl., dickflüssiges Öl). — 8. Mit Aldehyden kondensiert sich Bornylamin zu ölförmigen Produkten. — B. *Dibornylamin*, $(C_{10}H_{17})_2NH$ (F. 43—44°; K. 180—181° bei 12 mm, glzd., glimmerartige Blättchen aus A.) erhalten als Nebenprodukt bei der Darstellung des Bornylamins, addiert Brom unter Bildung von $C_{20}H_{38}N.HBr.Br_2$ (F. 184°, goldgelbe Blättchen aus A.). — C. *Fenchylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$ (K. 185°, flüssig) erhalten durch Erhitzen (220—230°; 6 Stdn.) von 5 g Fenchon mit 5 g Ammoniumformiat. — Derivate des Fenchylamins: 1. *HCl-Salz*, ll. in Ä. — 2. *Pikrat*, ll. in Ä. — 3. *Monofenchylcarbamid*, $NH_2.CO.NH.C_{10}H_{17}$ (F. 170—171°, Nadeln aus viel W. oder verd. A.) durch Kochen einer wss. Lsg. von 1 Mol. Fenchylaminchlorhydrat mit 1 Mol. Kaliumcyanat. — 4. *Fenchylphenylsulfoharnstoff*, $C_6H_5.NH.CS.NH.C_{10}H_{17}$ (F. 153—154°, spröde Spiefse aus konz. Lsgg., farbl. glzd. Krystalle aus verd. Lsgg., wl. in k. A.) erhalten aus Fenchylamin und Phenylsenföl; ist für die Charakterisierung des Fenchylamins besonders geeignet. — 5. *Difenchylsulfoharnstoff*, $CS(NHC_{10}H_{17})_2$ (F. ca. 210°, weifse Blättchen aus A.) erhalten aus äth. Lsgg. von Fenchylamin und CS_2 und Kochen des Nd. mit A. — 6. *Acetylfenchylamin*, $C_{10}H_{17}NHCOCH_3$ (F. 98°, Krystalle aus Ä.) mittels Essigsäureanhydrid. — 7. *Benzoylfenchylamin*, $C_{10}H_{17}NHCOC_6H_5$ (F. 133—135°) mittels Benzoylchlorid. —

8. *Benzylfenchylamin*, $C_{10}H_{17}NH(C_6H_5.CH_2)$ (K. 190—191° bei 16 mm, ölige Fl., D^{20}. 0,9735) mittels Benzylchlorid. — 9. *Benzylidenfenchylamin*, $C_{10}H_{17}N{=}CHC_6H_5$ (F. 42°, Nadeln aus Methylalkohol) mittels Benzaldehyd. — Folgende Verbb. von H. Lühbig bearbeitet: 10. *Oxybenzylidenfenchylamin*, $C_{10}H_{17}N{=}CHC_6H_4OH$ (F 95°, gelbe Nadeln aus h. A.) mittels Salicylaldehyd. — 11. *Difenchyloxamid*, $(CONHC_{10}H_{17})_2$ (F. 188°, Prismen oder quadratische Platten aus h. A.) mittels Oxaläther. — 12. *Methylfenchylamin*, $C_{10}H_{17}NH.CH_3$ (K. 201—202°, Öl, wl. in W.) mittels CH_3J; die *Nitrosoverbindung* desselben, $C_{10}H_{17}N(NO)CH_3$, schm. bei 52—53°. (A. **269**. 347 bis 369. 9/5. Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

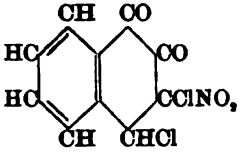
O. Wallach, *Über Fencholenamin*, $C_9H_{15}CH_2NH_2$; bearbeitet von **L. Jenkel**. Wie schon mitgeteilt (**91**. II. 166), entstehen bei der Reduktion von Fenchonitril mit metall. Natrium in alkoh. Lsg. eine mit Bornylamin, Fenchylamin u. Camphylamin isomere Base, das *Fencholenamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$ (K. 205°, dünnflüssiges Öl von starkem Geruch, ungesättigt, l. in Ä.) u. eine hochsd. Base, *Fencholenaminhydrat*(?), $C_{10}H_{17}NH_2.H_2O$ (K. 148° bei 21 mm, viscose Beschaffenheit). Letztere scheint durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in Fencholenamin verwandelt zu werden. Die Trennung beider Basen geschieht durch verd. Oxalsäure, wobei das Fencholenaminoxalat ausfällt. — Derivate des Fencholenamins: 1. *Nitrat*, $C_{10}H_{17}NH_2.NO_3H$, prachtvolle Krystalle aus sd. W. — 2. *Sulfat*, weiße Blättchen aus sd. W. — 3. *Benzoylfencholenamin*, $C_{10}H_{17}NH.COC_6H_5$ (F. 88—89°, Krystalle aus A.). — 4. *Acetylfencholenamin*, $C_{10}H_{17}NH.CO.CH_3$ (K. 180° bei 21 mm, dickflüssiges Öl) mittels Essigsäureanhydrid. — 5. Mit Aldehyden tritt Kondensation ein, z. B. mit Furfurol zu einer Fl. von der Formel $C_{10}H_{17}N.C_5H_4O$ (K. 167° bei 16 mm). — 6. *Fencholenalkohol*, $C_9H_{15}CH_2OH$ (?) (K. 96° bei 17 mm; D^{20}. 0,8980, Öl, von Terpineol ähnl. Geruch) erhalten durch Erwärmen der Lsg. von Fencholenaminnitrat (50 g in 100 ccm W.) mit $NaNO_2$-Lsg. (16 g in 30 ccm W.). (A. **269**. 369—76. 9/5. Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

F. Gäss, *Über Nitro-β-naphtole*. Durch Erhitzen der früher beschriebenen Nitro-β-naphtoläthyläther von den FF. 72—73° und 114° mit Salzsäure in essigsaurer Lsg. erhielt Vf. Nitronaphtole. Diese sind: 1. α_1-β_1-Nitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)(OH)$ (F. 144—145°, goldgelbe Nadeln aus h. W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.) erhalten durch Erhitzen (160—170°; 6—8 Stdn.) des α_1-β_1-Äthers in der 15-fachen Menge einer Mischung von 10 Tln. Eg. mit 5 Tln. starker Salzsäure. Die Verb. besitzt schwachsaure Eigenschaften; ihr *Acetylderivat*, $C_{10}H_5(NO_2)(OC_2H_3O)$ (F. 101—102°) krystallisiert in gelben Nadeln. — 2. β-β_1-Nitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)(OH)$ (F. 156—158°, gelbe Nädelchen aus W., wss. A.) erhalten in obigem Mischungsverhältnis durch Erhitzen auf 200—210° (8—10 Stdn.) neben Chlor-β-β_1-nitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)(OH)Cl$ (F. 192°, gelbe Nädelchen aus wss. A.). Die *Acetylverbindung* des β-β_1-Nitronaphtols (F. 151—152°) wurde in farbl. Nadeln erhalten. — Die Angaben über β-β_1-Nitronaphtol sind als vorläufige anzusehen, da eine eingehende Untersuchung wegen der geringen Mengen nicht möglich war. (Jpr. [2.] **45**. 614—16. 4/6. [Mai] Freiburg i. B.) Wachter.

Th. Zincke, *Untersuchungen über Nitro-β-naphtochinon*. Nach dem Studium der Einw. von überschüssigem Anilin auf Nitro-β-naphtochinon war es wahrscheinlich, daß eine Spaltung des zuerst gebildeten Monoanilids stattfindet und daß überhaupt das Nitro-β-naphtochinon sehr leicht spaltbar sei. Dasselbe enthält im Chinonkern noch 1 Atom Wasserstoff und es sollte versucht werden, welchen Einfluß ein Ersatz desselben durch Chlor haben würde; es ergab sich aber, daß dieser Ersatz nicht stattfindet, sondern daß 2 Atome Chlor und 1 Mol. W. eintreten, wobei aber kein Hydrat entsteht, sondern eine weitgehende Zers. stattfindet.

Th. Zincke und **M. Latten**, *Einwirkung von Chlor auf Nitro-β-naphtochinon in Eisessiglösung.* Da die Einw. von Chlor in Eg.-Lsg. dieselben Prodd. lieferte wie in Chloroformlsg. wurde die erstere genauer untersucht. Als Hauptprod. wurde ein Körper $C_{10}H_7NCl_2O_5$ erhalten, von dem zunächst angenommen wurde, daſs er die Struktur I besitze und dem von ZINCKE u. FRÖHLICH (**88**. 38) aus Chlor-β-naphtochinon erhaltenen Hydrat eines Trichlordiketons analog konstituiert sei. Dem widerprach aber das Verhalten dieser Verb., welche bei Behandlung mit Natriumcarbonat 1 Mol. HCl verlor u. die farblose Verb. $C_{10}H_6ClNO_5$ bildete, die, wenn die Formel I richtig wäre, das Hydrat des von ZINCKE und KEGEL (**89**. I. 675) dargestellten Nitrochlor-β-naphtochinons hätte sein müssen. Die Verb. gab aber kein W. ab und lieſs sich in jenen Körper nicht überführen; da sie sich in einen Methylester verwandeln läſst, so wurde angenommen, daſs das Chloradditionsprod. des Chinons keine Diketoverb. ist, sondern eine durch Wasseraufnahme entstandene Carboxylverb. Es waren dann die beiden Formeln II und III in Erwägung zu ziehen, von denen die letztere durch Oxydation zu einem Indenderivate führen muſste. Ein solches wurde

I

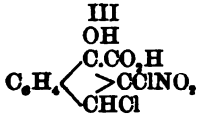


$+ H_2O$

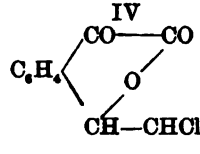
II

nicht erhalten, sondern eine Verb. $C_9H_6NClO_4$, welche nicht das Verhalten eines Indenderivates zeigte und kein Hydratwasser enthielt. Die Wahrscheinlichkeit spricht demnach mehr für die Struktur III, wonach die bei der Einw. von Chlor auf Nitro-β-naphtochinon entstehende Säure ein *Nitrochlorderivat* der *o-Äthylbenzoylcarbonsäure* ist, welches bei Behandlung mit Alkali HCl unter Bildung eines Laktons (IV) abspaltet. Daſs keine ungesättigte Säure entsteht, liegt vielleicht an der Struktur der Seitenkette $CHClNO_2$, welche vermutlich keine Nitrogruppe enthält, sondern die

III

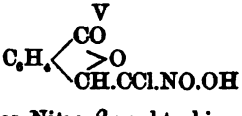


IV

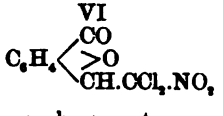


Struktur CCl:NO.OH besitzt. Daſs letzteres der Fall ist, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daſs der Atomkomplex $CHClNO_2$ nicht durch einfache Substitution, sondern durch Einw. von unterchloriger Säure in die Gruppe CCl_2NO_2 übergeführt wird, welche salpetrige Säure leicht abspaltet. Bei der Oxydation der Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure durch Chromsäure wird CO_2 und HCl abgespalten, und die entstehende Verb. $C_9H_6NClO_4$ ist das Lakton einer γ-Oxysäure, Formel V. Das Lakton geht bei Behandlung mit Chlorkalk in den Körper VI über, welcher, mit Kaliumacetat erhitzt, salpetrige Säure abspaltet und *Dichlormethylenphtalyl*, Formel VII, bildet.

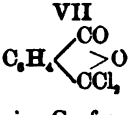
V



VI



VII



Das Nitro-β-naphtochinon wurde am bequemsten aus seinem im Groſsen dargestellten Hydrochinon erhalten. Die durch Einw. von Chlor in Eg.-Lsg. dargestellte *Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure* hat F. 174° unter Zers.; dieselbe verliert bei 105

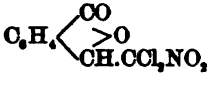
bis 110° 1 Mol. W., welches sie leicht wieder aufnimmt. Durch Einw. von Acetylchlorid wird eine bei 154° schm. Acetylverb. $C_{10}H_6(C_2H_3O)NCl_2O_5$ erhalten, welche in Alkalien unl. ist. Der Methylester der Säure hat F. 139°; derselbe tauscht leicht ein Atom Wasserstoff gegen Acetyl unter Bildung einer bei 130—131° schm. Acetylverb. ein; es wird hierdurch die Ggw. eines Hydroxyls in der Seitenkette CHCl. $CClNO_2H$ bewiesen. Das aus der Ketonsäure durch Eintragen in 10%ige Sodalsg. erhaltene Lakton $C_{10}H_6NClO_5$ hat F. 139°; die entsprechende Oxysäure, oder ihre Salze, konnten nicht krystallisiert erhalten werden, wohl aber ein bei 125—129° schm. Dimethyläther derselben. Durch Oxydation des Laktons mit Chromsäure wird das Lakton $C_9H_6NClO_4$, F. 127°, dargestellt, welches unter Einw. von methylalkoh. Kali in *o-Chlornitromethoxyäthylbenzoylcarbonsäure*, F. 171°, übergeht; der Äther l. sich ohne Veränderung in kohlensaurem Kali und nimmt, in methylalkoh. Lsg. mit HCl behandelt, noch ein Methyl auf, hat also die Formel $C_6H_4<^{CO_2H}_{CH(OCH_3).CCl:NO.OH}$. Sein Methylester hat F. 111°; durch Einw. von unterchloriger Säure entsteht der bei 189° schm. Körper $C_6H_4<^{CO_2H}_{CH(OCH_3).CCl_2NO_2}$.

Beim Chlorieren des Nitro-β-naphtochinons entsteht als Nebenprod. ein öliger Körper, der bei der Oxydation neben dem oben beschriebenen Lakton $C_9H_6ClNO_4$, die bei 194° schm. Verb. $C_9H_6NO_4$ bildet, welche von den Vffn. als *Nitromethylenphtalyl*, $C_6H_4<^{CO}_{C:C(NO_2)H}>O$ aufgefaßt wird. Bei der Einw. von methylalkohol. Kali tritt salpetrige Säure aus, und es entsteht *Methoxyacetophenoncarbonsäure*, $C_6H_4<^{CO.CH_2.OCH_3}_{CO_2H}$, F. 147°. Die Konstitution dieser Verbb. betrachten die Vff. noch nicht als definitiv festgestellt.

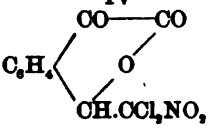
Wenn man Nitro-β-naphtochinon mit Chlor und W. behandelt, so erhält man das Lakton $C_9H_5NCl_2O_4$, F. 94°; dasselbe wird auch aus Chlornitrobenzoylcarbonsäure durch Einw. von Chlor und W. oder aus den Laktonen $C_{10}H_6ClNO_5$ und $C_9H_6ClNO_4$ durch Behandlung mit Chlorkalk gewonnen. Dieselbe wird beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in Phtalsäure übergeführt, bei Einw. von Kaliumacetat in *Dichlormethylenphtalyl*, F. 129°, identisch mit dem von Cooksey und Zincke dargestellten Prod. (**90**. I. 534) u. bei Einw. von methylalkoholischem Kali in *Dichloracetophenoncarbonsäure*, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CO.CHCl_2}$, F. 126°, identisch mit dem von Gerland u. Zincke (**88**. 1388) dargestellten Prod.

Th. Zincke und **O. Scharfenberg**, *Einwirkung von Chlor auf Nitro-β-naphtochinon in Chloroformlösung*. Die Annahme, daſs sich bei der Einw. von Chlor auf Nitro-β-naphtochinon zunächst ein Additionsprodukt von Chlor bildet, welches erst später unter Aufnahme von W. zerlegt wird, fand dadurch eine Bestätigung, daſs es gelang, durch Einw. von Chlor in einer von W. vollkommen freien Lsg. in Chlf. das Additionsprod. $C_6H_4<^{CO\text{——}CO}_{CHCl\text{—}CClNO_2}$ + H_2O, F. 115—116°, zu erhalten; dasselbe ist als *Dichlornitro-α-β-diketohydronaphtalinhydrat* zu bezeichnen und wird durch Behandlung mit Zinnchlorür in Nitro-β-naphtochinon zurückverwandelt; bei Behandlung mit Acetylchlorid spaltet die Verb. salpetrige Säure ab, u. es entsteht Dichlor-β-naphtochinon, F. 183°, welches mit Anilin das charakteristische Anilid giebt u. durch Chromsäure in Dichlorketoinden übergeführt wird (vergl. Zincke **87**. 795). Durch Methylalkohol wird das Dichlornitrodiketohydrat in den bei 139° schm. Methyläther verwandelt. Daſs das Dichlornitromethylphtalid (vgl. vorst. Referat) aus dem zuerst gebildeten Hydronaphtalinderivat entsteht, wurde dadurch bewiesen, daſs man es aus

VIII

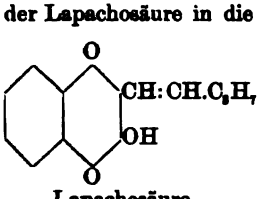


IV

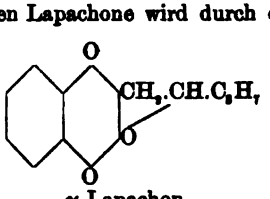


demselben durch Lösen in mit Chlor gesättigtem Eg. und Eintragen in W. erhalten kann. — Durch Behandlung von Nitro-β-naphtochinon mit wss. Chlorkalklsg. erhält man das Lakton VIII, welches wahrscheinlich aus dem zuerst gebildeten Lakton IX durch Oxydation entsteht. (A. **268**. 257—305. Marburg. 14/1.) BODLÄNDER.

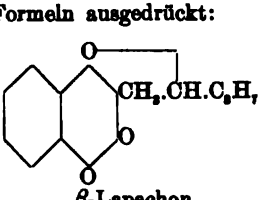
Samuel C. Hooker, *Die Konstitution der Lapachosäure (Lapachol) und ihrer Derivate.* Lapachosäure wird im krystallinischen Zustande in einer Anzahl südamerikanischer Bäume aufgefunden. Die Lapachopflanze, von der sie ihren Namen hat, wächst in der argentinischen Republik. Des Vfs. Material stammt aus Surinam. PATERNO schloſs (1882), daſs Lapachosäure ein Amylenhydroxynaphtochinon sei und hielt sie für ein α-Chinonderivat, weil das neutrale, isomere Lapachon, in welches sie durch H_2SO_4 verwandelt wird, mehr einem α-, als einem β-Naphtochinon ähnlich ist. Allerdings ist Lapachosäure ein α-Chinon, Lapachon aber ist ein β-Naphtochinon. Der Verfasser schlägt vor, das Lapachon von PATERNO als β-Lapachon zu bezeichnen; er selbst erhielt durch Behandlung von Lapachosäure mit konz. HCl ein isomeres α-Lapachon, welches ein wirkliches α-Chinonderivat ist. Die Umwandlung der Lapachosäure in die beiden Lapachone wird durch die Formeln ausgedrückt:



Lapachosäure



α-Lapachon



β-Lapachon

PATERNO's Isolapachon enthält weniger Wasserstoff als die Lapachone und ist ein β-Naphtochinonpropylfurfurin. (LChS. (2/6.*]; ChN. **65**. 309.) BODLÄNDER.

Alex. Ehrenberg und **C. Purfürst**, *Zur Kenntnis des Akonitins.* Aus den von mehreren Forschern durchgeführten Untersuchungen über Akonitin ergab sich als die wahrscheinlichste Formel jene von WRIGHT und LUFF, $C_{33}H_{45}NO_{12}$, von welcher diejenige von DUNSTAN und INCE, $C_{33}H_{45}NO_{12}$, nicht sehr abweicht. Eine endgültige Aufstellung der richtigen Formel läſst sich bei so hohem Molekulargewicht durch die Analyse allein nicht erzielen und wird nur unter gleichzeitiger Zugrundelegung der beim Abbau gewonnenen Spaltungsprodukte ermöglicht. Die von Vff. in dieser Hinsicht durchgeführten Untersuchungen veranlassen diese Forscher, dem *Akonitin* (F. 193—194°, Krystalle aus den mittleren Fraktionen der Krystallisation aus Ä.) vorläufig die Formel $C_{32}H_{43}NO_{11}$ zuzuerteilen. Minimale Mengen eines Zersetzungsproduktes, welches die Krystalle wie ein Lack überzieht und auch bei Reinigung des Akonitins durch Darst. eines Salzes und Wiederherstellung aus demselben sich bildet, können den F. um 10° herabdrücken. Das Akonitin enthält nach Vff. vier durch Jodwasserstoffsäure abspaltbare Methylgruppen, welche Rk. sich augenscheinlich nach der Gleichung:

$$C_{32}H_{43}NO_{11} + 4HJ + H_2O = C_{31}H_{31}NO_{10} + 4CH_3J + C_6H_5COOH$$

vollzieht. Wahrscheinlich wird hierbei auch noch Essigsäure abgespalten. — Die Zers. des Akonitins durch W. (bei 140—150°) oder Alkalien liefert unter intermediärer Bildung von *Pikroakonitin*, $C_{35}H_{39}NO_{10}$ (weiſse, lockere Masse von ungemein bitterem

Geschmack) und *Napellin*, $C_{24}H_{37}NO_{10}$, als Endprodukt *Akonin*, $C_{22}H_{35}NO_9$, nach den Gleichungen:

$$\underset{\text{Akonitin}}{C_{33}H_{43}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Pikroakonitin}}{C_{25}H_{39}NO_{10}} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_7H_6O_2}$$

$$\underset{\text{Pikroakonitin}}{C_{25}H_{39}NO_{10}} + H_2O = \underset{\text{Napellin}}{C_{24}H_{37}NO_{10}} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_4O}$$

$$\underset{\text{Napellin}}{C_{24}H_{37}NO_{10}} + H_2O = \underset{\text{Akonin}}{C_{22}H_{35}NO_9} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}$$

Die nähere Unters. des Akonins ergab, daſs dasselbe ein Chinolinabkömmling ist. Es enthält drei Methoxylgruppen und ist wahrscheinlich der Methyläther eines mehrfach hydroxylierten Chinolins, in welchem auch das Stickstoffatom des Chinolins methyliert ist. Die Unters. wird fortgesetzt. (Jpr. [2.] **45**. 604—13. 4/6. [18/5.] Erfurt. Lab. d. chem. Fabrik von H. TROMMSDORFF.) WACHTER.

James J. Dobbie und **Alexander Lauder**, *Corydalin*. II. Zur Bestätigung ihrer im ersten Teil (**92**. I. 442. 632) der Arbeit aufgestellten Formel teilen die Vff. die Resultate der Analyse des Bromhydrats und des Äthylsulfats mit; die letztere Verb. von der Formel $C_{22}H_{39}NO_4.C_2H_5HSO_4 + H_2O$ wird erhalten, wenn man H_2SO_4 zu einer alkoh. Lsg. von Corydalin fügt, die Lsg. bis zur Sirupkonsistenz eindampft und mit W. behandelt, wobei sich Krystalle des Salzes ausscheiden. Das Äthylsulfat ist ll. in h. W., aus welchem es beim Abkühlen in farblosen Säulen krystallisiert. — Das von den Vff. untersuchte Alkaloid ist identisch mit dem von ALDERMANN aus den Wurzeln von Corydalis cava erhaltenen (**91**. I. 978); die Übereinstimmung zeigt sich in der Zus., der Löslichkeit, dem F., der Rechtsdrehung und den Salzen. Dagegen ist das Corydalin ganz vom Hydroberberin verschieden, mit welchem ALDERMANN es für identisch oder doch isomer hielt. — Bei Behandlung mit einer konz. Lsg. von Jodwasserstoff spaltet ein Mol. Corydalin vier Methoxylgruppen als Methyljodid ab und geht in das Jodhydrat einer neuen Base, $C_{18}H_{20}NO_4.HJ$, über. Das aus dem Salz durch NH_3 oder Kalilauge abgeschiedene im Überschuſs beider l. Alkaloid wirkt sehr stark reduzierend und l. sich in A. mit tiefroter Farbe. Daſs die vier Sauerstoffatome des Corydalins an Methylgruppen gebunden sind, wird dadurch bestätigt, daſs Phenylhydrazin oder Phosphorpentachlorid ohne deutliche Einw. auf Corydalin sind. (LChS. [2/6.*]; ChN. **65**. 308.) BODLÄNDER.

J. Bertram und **H. Walbaum**, *Über Lavendelöl und Bergamottöl*. Das in der Parfümerie, in der Lackfabrikation und in der Porzellanmalerei eine groſse Rolle spielende Lavendelöl (aus Lavendula vera-Blüten) kommt in zwei Sorten, nämlich als englisches sog. Mitcham-Lavendelöl u. als französisches im Handel vor. Ersteres ist sehr teuer, letzteres bildet die eigentliche Handelsware. Da das Lavendelöl mit anderen ätherischen Ölen, Terpentinöl und Spiköl (aus den Blüten von Lavendula Spica Chaix) oft verfälscht wird, so war zur Erkennung reinen Öles eine Unters. geboten, und wurden hierbei folgende Resultate erhalten: Der Hauptbestandteil des französischen Lavendelöls (K. 185—230°, unter teilweiser Zersetzung bei gew. Druck; K. 70—115°, resp. Hauptmenge 95—105° bei 16 mm, unzersetzt) ist ein *Alkohol* (Lavendelalkohol), $C_{10}H_{18}O$ (K. 197—199°, farbl., angenehm riechendes Öl), welcher teils ungebunden, teils als Essigester (vorwiegend) und Buttersäureester in den untersuchten Lavendelölen gefunden wurde. Auſserdem enthält das Lavendelöl noch geringe Mengen von Geraniol und Sesquiterpen. Die unter 195° sd. Fraktionen des Lavendelöls scheinen neben Terpenen in geringen Mengen einen sauerstoffhaltigen Körper zu enthalten, welcher beim Erhitzen an der Luft ein gallertartiges Kondensationsprodukt liefert. — Der Lavendelalkohol, $C_{10}H_{18}O$, addiert 4 Atome Brom,

giebt mit HCl ein flüssiges Chlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, und wird durch Chromsäuregemisch zu Citral (Geranial), $C_{10}H_{16}O$ (K. 105—107° bei 10 mm, wichtigster Bestandteil des Citronenöls) oxydiert. — Wasserentziehende Mittel spalten aus dem Lavendelalkohol KW-stoffe, $C_{10}H_{16}$, ab, worunter Terpinen und Dipenten, und ergiebt sich aus diesen Rkk. und den physikal. Eigenschaften, dafs der Lavendelalkohol mit dem Linalool des Linaloeöls identisch ist. — Der Essigester des Linalools findet sich auch im Bergamottöl, dessen Geruch derselbe bedingt. Nach Verseifung des Bergamottöls wurden gefunden: Dipenten, Limonen, Linalool, Essigsäure. (Jpr. [2.] **45**. 590—603. 4/6. [April.] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. R. Moritz und **T. A. Glendinning**, *Über Diastasewirkung.* Läfst man Bierwürze, nachdem sie aus dem Maischraum gekommen ist, noch zwei Stunden bei derselben Temperatur stehen, so bleibt ihre Zus. unverändert. Die Diastase übt also in dieser Leg. keine Einw. auf die darin enthaltenen Produkte; wird aber frische Stärke zugeführt, so besitzt die Diastase noch ein beträchtliches Vermögen, die Stärke in Zucker zu verwandeln, aber ein kleineres, als die Diastase des frischen Malzes. Aus den Resultaten einer Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand folgern die Vff., dafs der Eintritt des Ruhezustandes in der Einw. der Diastase auf die Stärke nicht davon herrührt, dafs die Kraft der Diastase erschöpft ist; sie ist nur etwas gemindert, vorausgesetzt, dafs nicht das Temperaturoptimum der Verzuckerung überschritten ist; im letzteren Falle ist die Wirkung der Diastase erheblich geschwächt. (LChS. [19/5.*]; ChN. **65**. 296.) BODLÄNDER.

C. J. Lintner, *Zur Frage der Vergärbarkeit von Dextrinen.* MEDICUS und IMMERHEISER hatten jüngst (**92**. I. 722) die Annahme der Unvergärbarkeit der Dextrine als unhaltbar hingestellt, wogegen Vf. Einspruch erhebt, und zwar aus folgenden Gründen: Wenn unter Dextrinen Spaltungsprodukte der Stärke (durch Säure in diesem Falle) und unter Gärung eine durch echte Saccharomyceten bewirkte alkoh. Gärung verstanden wäre, so könnten die erwähnten Verss. nur dann entscheidend gewesen sein, wenn 1. mit reinem Dextrin u. 2. mit reiner, bakterienfreier Hefe gearbeitet worden wäre. MEDICUS und IMMERHEISER verwendeten dagegen rohesten Stärkezucker und Dextrin aus solchem und ferner Preſshefe, obwohl es noch gar nicht ausgemacht ist, ob der Nichtzucker des rohen Stärkezuckers thatsächlich aus Dextrinen (aus Stärke) besteht. Vf. weist auf die von A. WOHL bei Invertierung von Stärke durch Säure erhaltenen Reversionsprodukte hin, aus denen sich der unvergärbare Teil des rohen Stärkezuckers vielleicht zusammensetzt, zu denen auch die Isomaltose gehört, welche C. SCHEIBLER und H. MITTELMEIER im Gallisin entdeckt haben. Die Isomaltose Vfs. aus Diastase und Stärkemehl vergärt unter Umständen sehr glatt durch Saccharomyces cerev. Preſshefe darf nach Ansicht Vf. zu derartigen Gärverss. gar nicht herangezogen werden, da sie verschiedene Hefearten und ferner Spaltpilze, wie Milchsäurebakterien, Pediokokken etc. enthält, die bei einer Versuchsdauer von 5 und 8 Wochen symbiotische Gärungen erzeugen, denen auch Stärke anheimfallen kann. Auch die Schlüsse von W. FRESENIUS (**92**. I. 722) aus seinen Verss. mit Bierhefe und Preſshefe, bei denen nur von unvergärbaren Bestandteilen, nicht von Dextrinen des rohen Kartoffelzuckers die Rede ist, tragen nichts zur Leg. der Hauptfrage bei. Nach den Erfahrungen an Malz- und Säuredextrinen gegenüber Reinkulturen von Saccharomyces cerev. sind die Dextrine unvergärbar, und Vf. erklärt sich die widersprechenden Angaben über die Vergärbarkeit der Dextrine dadurch, dafs teils mit isomaltosefreiem und teils mit isomaltosehaltigem Dextrin experimentiert wurde. Bisher ist die Vergärbarkeit zwar nur für die mit Diastase aus

Stärke erhaltene Isomaltose bewiesen, allein diese scheint mit der synthetischen Isomaltose von E. FISCHER identisch zu sein. Isomaltose vergärt schwer und kann daher im sogenannten unvergärbaren Teile des Stärkezuckers angetroffen werden. (ZAng. 1892. 328—30. 1/6. Weihenstephan.) HEFELMANN.

James O'Sullivan, *Die hydrolytische Wirkung der Hefe.* Auf die Angabe von BERTHELOT hin wird allgemein angenommen, daſs Wasser, in welchem Hefe verteilt gewesen war, gleich Hefe selbst die Fähigkeit besitzt, Rohrzucker zu invertieren, und daſs die aktive Substanz aus der Lsg. durch A. gefällt werden kann. Der Vf. zeigt, daſs gesunde Hefe dem Wasser, in welchem sie gewaschen worden ist, nichts von ihrer Invertase mitteilt, und daſs die Invertierung nur durch das Plasma der Zellen bewirkt wird, ohne daſs Invertase den Zellkörper während der Invertierung verläſst. Nach Beschreibung der Methode, durch welche gesunde Gerste erhalten wird, berichtet der Vf. über die Schwierigkeiten, die Zellen von der Flüssigkeit, in der sie suspensiert sind, zu trennen. Obgleich klare Fll. durch Zufügung von Thonerdehydrat oder Gips vor der Filtration erhalten werden, konnten diese Lsgg. nicht benutzt werden, weil diese Substanzen die Wirksamkeit der Invertase aufheben. Es gelang, klare Fll. durch Schütteln der Hefe mit W. und Filtrierpapierbrei und Filtration zu erhalten. Solche Filtrate zeigten unter den verschiedensten Bedingungen keine hydrolytische Wirkung, wurden aber sofort auf Susatz einer Spur Invertase aktiv. Der Vf. glaubt deshalb, daſs die Invertierung des Zuckers unter dem Einfluſs der Hefe ausschlieſslich auf einer Wirkung der lebenden Zelle beruht. (LChS. [2/6.*]; ChN. **65**. 308—9.) BODLÄNDER.

G. Harris Morris und **James G. Wells**, *Fraktionierte Gärung.* Vff. verstehen darunter eine Gärung, bei der zu bestimmten Zeiten Teile der gärenden Fl. entnommen und analysiert werden, woraus man einen Einblick auf den Verlauf der Gärung gewinnen kann. Vff. untersuchen namentlich das Verhalten der Amyloïne (Maltodextrine) bei Gärungen mit verschiedenen Hefearten. (TBr. **5**. 133—69. Mai.) SACHSSE.

Ch. Richet, *Einfluſs der Metallsalze auf die Milchsäuregärung.* Gewisse Metallsalze (Kupfersulfat, Quecksilberchlorid) verzögern selbst in geringerer Gabe die Gärung (1 mg pro Liter). In höherer Gabe verhindern dieselbe die Gärung vollständig, in noch minderer Gabe dagegen, als die verzögernde Gabe beträgt, bewirken sie Beschleunigung (bei $HgCl_2$ z. B. $^1/_2$ mg pro Liter). Verwandte Metalle verhalten sich sehr verschieden. Zinksulfat wirkt in einer Dose von 1 g noch nicht verhindernd auf die Entwickelung des Fermentes, während Kadmiumsulfat dies schon in der Dose von 0,15 g thut. (Cr. **114**. 1494—96. [20/6.*].) SACHSSE.

A. B. Griffiths, *Die Ptomaine einiger ansteckenden Krankheiten.* 1. *Rotzkrankheit.* Vf. hat ein Ptomain aus dem Harne rotzkranker Tiere dargestellt. Dasselbe bildet eine weiſse, krystallinische Substanz, die sich in W. l. und demselben alkal. Rk. giebt. Das Chlorhydrat, Chloroplatinat und Chloraurat sind krystallinisch, mit Phosphorwolframsäure entsteht ein grünlicher Nd., mit Phosphormolybdänsäure bräunlichweiſs, mit Pikrinsäure gelb gefällt, auch mit NESSLER'schem Reagens entsteht ein Nd. Zus. des Ptomains $C_{15}H_{10}N_2O_6$. Das Ptomain ist giftig u. erzeugte bei subkutaner Injektion bei einem Kaninchen einen Abszeſs an der Injektionsstelle, eigentüml. Knötchen in Lunge u. Milz, metastatische Abszesse in verschiedenen Organen u. endlich den Tod. Vf. vermutet, daſs dieses Ptomain das eigentliche Gift des Rotzes bildet. Der Bacillus mallei erzeugt dasselbe Ptomain, wenn er in Reinkulturen heranwächst. 2. *Pneumonie.* Das aus dem Harne Pneumonischer dargestellte Ptomain ist eine weiſse, in mikroskopischen Nadeln krystallisierende Substanz, l. in W. mit alkal. Rk. Durch Phosphorwolframsäure weiſs, durch Phosphormolybdänsäure gelblichweiſs, durch

NESSLER'sches Reagens bräunlich fallend. Zus. $C_{20}H_{36}N_2O_3$, rechts drehend $[\alpha]_D$ = +23,5°. (Cr. **114**. 1382—84. [7/6.].) SACHSSE.

E. Giltay und **H. Aberson**, *Denitrifikation durch einen Spaltpilz.* Die Reduktion von Nitraten durch Mikroorganismen ist nach FRANKLAND eine sehr allgemeine Erscheinung, indes geht die Reduktion nach den bisherigen Beobachtungen nur bis zur salpetrigen Säure. Vff. haben nun in der Umgebung von Wageningen, wo sie ihre Unters. anstellten, in Boden, Luft und W. sehr verbreitet, einen *Bacillus denitrificans* nachgewiesen und rein kultiviert, der die vollständige Reduktion der Nitrate zu leisten vermag. Die Reduktion wird durch die Anwesenheit von Ca-Carbonat begünstigt, bei seiner Entwickelung überzieht der Bacillus die kleinen Krystalle des Carbonats. Der B. denitrificans der Vff. zeigt mehrere ähnliche Eigenschaften mit dem B. denitrificans α u. β von GAYON und DUPETIT, während α aber in einer Nitrate und Asparagin enthaltenden Nährlösung stets totale Zers. der Nitrate ohne Bildung von Nitriten mit Entwickelung von N und N_2O liefert, und β viel Nitrate unzers. läfst und stets Nitrite und gasförmigen N giebt, zers. der B. denitrificans der Vff. alles Nitrat, bildet kein Nitrit und liefert nur gasförmigen N. (Archives néerlandaises des sc. exactes et naturelles **25**. 341; CPh. **6**. 143. 4/6.) SACHSSE.

A. B. Griffiths, *Neuer Bacillus im Regenwasser.* Vf. fand denselben in einem Regenwasser, das während eines milden Winters an der Luft gestanden hatte. Die Plattenkulturen sind charakteristisch. In vier Tagen bildet sich eine kleine gelbe Kolonie, deren Peripherie gelblich und mit einer verflüssigten Zone umgeben ist. Die Kolonien erreichen einen Durchmesser von 2—10 mm. Auch bei der Stichkultur in Gelatine ist die Entwickelung charakteristisch. Zu Anfang, zwischen 36—48 Stdn., entwickelt sich ein dünnes gelbliches Band, von dem in senkrechter Richtung zahlreiche gerade Fäden ausgehen, die sich namentlich an dem oberen Teile bilden. Die Fäden vergröfsern sich nach und nach, und nach 4 Tagen verflüssigt sich die Gelatine allmählich. In Fleischbrühe giebt der Bacillus bei 30° ein gelbliches Häutchen und dann einen flockigen Absatz von derselben Farbe. Auf Kartoffeln wächst die Kultur rasch heran, färbt sich orange und verwandelt Stärke in Glykose. Der Farbstoff ist in W. unl., in A. und ähnlichen Mitteln l.

Kultiviert man Reinkulturen des Bacillus auf Peptongelatine, so entsteht ein Ptomain, das sich isolieren läfst. Es ist ein weifser krystallinischer Körper, l. in W., ll. in A., schwach sauer schmeckend, neutral reagierend, Zus. $C_9H_{21}N_3O_5$. Durch Phosphormolybdänsäure wird das Ptomain weifs gefällt, mit NESSLER'schem Reagens entsteht ein kastanienbrauner und mit Gerbsäure ein gelber Nd. Das Chlorhydrat, Chloraurat und Chlorplatinat krystallisieren. Das Ptomain ist nicht merkbar giftig, wirkt aber als kräftiges Diureticum. Vf. nennt den beschriebenen Mikroorganismus Bacillus pluviatilis. (BPar. [3.] **7**. 332—34. 5/6.) SACHSSE.

A. F. Maljean, *Das Soldatenbrot u. der Stubenstaub.* Beim Backprozefs wird der gröfste Teil der im Brotteig befindlichen Mikroorganismen abgetötet. Wenn das angeschnittene Brot aber eine Zeit lang im Zimmer aufbewahrt worden war, findet man sowohl auf der Schnittfläche, als auch im Innern des Brotes lebensfähige Mikroorganismen, die „dahin durch den Zimmerstaub gebracht wurden". Im Brotwasser gedeihen, trotz der sauren Rk., Saprophyten ebensogut wie in Fleischbrühe, nur ist die Vitalität der Kulturen eine kürzere. Von pathogenen Mikroorganismen entwickeln sich der Typhusbacillus und B. coli cummune sehr rasch im Brotwasser, der Milzbrandbac. schreitet sehr rasch zur Sporenbildung, die Spirillen Finkler sterben sehr schnell ab. Die auf der Brotkrume deponierten Keime sind eine Zeit lang lebensfähig, vermehren sich aber hier nicht. Typhusbacillen bleiben daselbst bis zu 20 Tagen lebensfähig, ohne indessen sichtbare Kolonien zu bilden. (Arch. de Méd. et Pharm. milit. 1891. 40; CBk. **11**. 664—65.) PROSKAUER.

A. Trillat, *Antiseptische Eigenschaften des Formaldehyds.* Vf. hat schon vor mehreren Jahren (1888) gefunden, daſs mit Formaldehyd versetzter Harn nicht mehr fault, er hat jetzt diese Unters. fortgesetzt, indem er die Dose von Formaldehyd bestimmte, die die Fäulnis von Fleischbrühe verhindert, und zwar im Vergleiche mit der Wirkung von Quecksilberchlorid. Bei der Gabe von $^1/_{50000}$ ist die Wirkung des Formaldehyds auf die Zers. schon sehr wahrnehmbar, bei $^1/_{25000}$ erlitt die Brühe auch nach 4 Tagen keine Veränderung, die Brühen, die ähnliche Zusätze von $HgCl_2$ erhalten hatten, zers. sich nach 24 Stunden. Bei $^1/_{12000}$ Formaldehyd waren die Brühen auch nach mehreren Wochen unverändert, Brühen, die $^1/_{6000}$ $HgCl_2$ enthielten, zers. sich nach 5—6 Tagen. Brühen, die mit Bacillus anthracis infiziert waren, wurden bei $^1/_{25000}$ sterilisiert. Ebenso stark ist die Wirkung auf Speichelbacillen und auf die Bacillen in Abfallwässern. (Cr. **114**. 1278—81. [30/5.].) SACHSSE.

Max Dahmen, *Die bakteriologische Wasseruntersuchung.* Vf. kommt auf die von REINSCH (**92**. I. 214) erhobenen Bedenken gegen die bisher übliche Zählung der im Wasser vorhandenen Bakterien zurück, denen zu Folge ein schwach alkalischer Nährboden zur Ermittelung der Anzahl der im Wasser befindlichen Bakterien nicht genügt. Dagegen lieſs nach des Verfassers Versuchen ein 0,15% Na_2CO_3 enthaltender Nährboden die gröſste Zahl der in der Elbe und dem Rheine (wenigstens zu gewissen Zeiten), vielleicht auch in anderen oder allen Flüssen befindlichen Bakterien zur Entwickelung kommen. Verdächtiges, d. h. solches W., welches nach der chem. Analyse noch eben zum Gebrauche zugelassen werden kann, ist auf pathogene und Fäulnisbakterien zu untersuchen u. ev. zu beanstanden. (ChZ. **16**. 861—62. 18/6.) PROSKAUER.

G. Molinari, *Studien über die Phenylborsäure.* Dieses Präparat von der Zus. $C_6H_5.B(OH)_2$ ist in k. W. wl. Es unterdrückt die Fäulnis schon in $^3/_4$%iger Lsg., die ammoniakal. Harngärung in 1%iger Lsg. Die Entwickelung des Cholera- und Milzbrandbacillus wurde bei einem Gehalte der Gelatine an 1 Phenylborsäure auf 750 des Nährbodens unterdrückt, diejenige des Staphylococcus pyogenes albus bei 1:500, die des Erregers der Sykosis bei 1:550. Die tödliche Dosis bei subkutaner Darreichung betrug bei Kaninchen 1,5 g. Der Tod erfolgte durch Lähmung des Atemzentrums im verlängerten Mark. Einige Verss. mit der Phenylborsäure als antiseptisches Verbandmittel bei Wunden und venerischen Geschwüren ergaben, daſs unter ihrem Einflusse die Reinigung und Heilung sehr gut verlief. (G. intern. delle Sc. med. 1891. 30/8; Ckl. **13**. 450. 4/6.) PROSKAUER.

Prillieux und **Delacroix**, *Phialea temulenta n. sp. mit Askosporen, Endoconidium temulentum, ein Pilz, welcher dem Roggen giftige Eigenschaften erteilt.* Als Urheber der giftigen Eigenschaften des „Taumelgetreides" hatten die Vff. einen Pilz aufgefunden, den sie als *Endoconidium temulentum* bezeichnen. Derselbe bildete, ähnlich wie Phyxidiophora etc., die Conidien in kurzen Reihen im Innern der Hyphen. In vorliegender Abhandlung geben sie eine Diagnose der zugehörigen „Ascus"-Fruchtform, die als *Phialea temulenta n. sp.* bezeichnet wird. (Bull. Soc. Mycol. de France **8**. 22—23.) PROSKAUER.

H. Buchner, *Über den Einfluſs des Lichtes auf Bakterien.* Vf. hat mit FRANZ MINCK gemeinschaftlich die Frage des Verhaltens im W. suspendierter Bakterien (Typhusbacillen, Bact. coli commune, B. pyocyaneus, Choleravibrionen, und der verschiedenen Saprophyten) bei der Belichtung studiert. Es wurde teils sterilisiertes, teils nicht sterilisiertes Leitungswasser dazu angewendet; auch die Form der Versuchsgefäſse, die Höhe der Flüssigkeitsschichten etc. variierte. Es zeigte sich, daſs das Licht einen gewaltigen desinfizierenden Einfluſs auf die im W. suspendierten Bakterien ausübte. Schon nach einstündiger direkter Insolation waren 100000 vom B. coli commune verschwunden. Diffuses Licht wirkte schwächer, als direktes Sonnenlicht.

Nach diesen Erfahrungen ist Vf. der Ansicht, daſs, da alle bisherigen Verss. verschiedener Autoren über das Verhalten der Bakterien im W. ohne Berücksichtigung des entscheidenden Einflusses der Belichtung angestellt wurden, die Resultate dieser früheren Verss. nicht mehr als maſsgebend erachtet werden können.

Obwohl ferner bei der *Selbstreinigung der Flüsse und Seen* auſser dem Einflusse des Lichtes noch andere Faktoren eine Rolle spielen, so muſs doch die Belichtung, gerade gegenüber den hygienisch in betracht kommenden Bakterienarten hierbei als der entscheidende angesehen werden. Die Selbstreinigung der Flüsse und Seen, so weit dieselbe in einer Abnahme der Bakterienanzahl beruht, kann durch diese Thatsache erklärt werden. Diejenigen Bakterien, welche gerade im dest. W. bei Belichtung gut wachsen, zeigen sich nicht befähigt zum Wachstum in Nährgelatine und würden deshalb auch bei einer Unters. von Fluſswasser der bakteriologischen Methode entgehen. Schlieſslich regt Vf. an, in den Fällen, wo die direkte Überantwortung von städt. Abwässern an einen Fluſslauf unthunlich erscheint, eine Desinfektion derselben durch Einlassen in flache „weiſscementierte Klärbecken" unter dem Einflusse des Lichtes vorausgehen zu lassen. Jedenfalls stelle bei Berieselungsanlagen die rasche Überführung von Schmutzwässern in den Boden umgekehrt ein Verf. dar, um die Bakterien dem für sie schädlichen Lichteinflusse möglichst zu entziehen und daher zunächst zu konservieren. (CBk. **11**. 781—83. 16/6. [24/5.] München.) PROSKAUER.

R. Wollny, *Auf kaltem Wege sterilisierte, eiweiſshaltige Nährböden.* Anstatt die Nährböden durch Hitze (Dampf etc.) zu sterilisieren, empfiehlt Vf., gestützt auf die unter seiner Leitung von REINSCH ausgeführten Verss., sie entweder durch Säuren oder Alkalien oder Ä. steril zu machen und darauf diese Substanzen durch Neutralisieren oder Überführen in unlösl., neutrale Verbb., bezw. durch Verjagen aus dem Nährboden zu entfernen. (CBk. **11**. 752—56. 10/6. [5/5.] Kiel. Bakteriolog. Lab. d. Unters.-Stat.) PROSKAUER.

Martin Kirchner, *Zur Lehre von der Identität des Streptococcus pyogenes und Streptococcus erysipelatis.* Vf. hält die Ansicht von BAUMGARTEN, daſs die verschiedenen Wirkungen des Streptococcus pyogenes, bald Eiterungen, bald die Wundrose zu erzeugen, auf einer verschieden starken Virulenz desselben beruhen, für hinfällig. Er kommt zu dieser Meinung durch den bakteriologischen Befund bei einem Patienten. (CBk. **11**. 749—52. 10/6. [16/5.] Hannover.) PROSKAUER.

F. H. Hankin, *Über das Alexin der Ratte.* Das Serum der Ratte verdankt seine bakterientötende Kraft der Ggw. eines Alexins (**90**. II. 563; **92**. I. 860), welches sich von den anderen vom Vf. untersuchten Globulinen durch seine alkal. Rk. unterscheidet. Das Serum einer ganz jungen Ratte enthält nur Spuren des Alexins, und das Tier ist daher höchst empfänglich gegen Milzbrand. Mit Fleisch gefütterte Ratten enthalten viel des Alexins, bei Brotfütterung nichts davon; daher sind erstere unempfänglich, letztere empfänglich. Das Alexin ist im Serum reichlich vorhanden, fehlt jedoch im kreisenden Blutplasma. Die Fähigkeit des Serums ausgewachsener Ratten, die Milzbrandsporenentwickelung bei Mäusen zu hemmen, kommt nicht der chemotaktischen Aktivität dieses Serums zu, sondern der bakterienvernichtenden Thätigkeit des Alexins. Die Wirkung der Phagocyten auf die Bakterien ist von der Ggw. der Alexine abhängig. (CBk. **11**. 722—27. 3/6. [1/5.] Cambridge. Fellow of JOHN's College.) PROSKAUER.

F. Falk und **R. Otto**, *Zur Kenntnis entgiftender Vorgänge im Erdboden.* 2. Mitteilung. Im Anschluſs an ihre früheren Arbeiten über die entgiftende Kraft des Bodens (**92**. I. 227) haben die Vff., um der Bedeutung der Mikroorganismen für jene Wirksamkeit näher zu kommen, Bohrversuche in tiefere Schichten angestellt. Im allgemeinen bestätigten diese Unterss. die schon früher gemachten Erfahrungen (FRAENKEL, **87**. 1170; **89**. I. 730; REIMERS, **90**. I. 47; PROSKAUER, **92**. I. 230)

über den Keimreichtum der oberen Bodenschichten und die Abnahme desselben mit der Tiefe. Für die Entgiftung von Strychninlsg. war es gleichgültig, ob der Boden viele oder nur wenige Mikroorganismen enthielt. Tetanusgift wurde vom Humusboden schnell und vollkommen entgiftet; Sandboden zeigt sich weniger entgiftend. (Vger. 1891. 269—83; CBk. **11**. 692—95.) PROSKAUER.

Marshall Ward, *Die „Gingerbeer"-Mikroorganismen. Ein Beitrag zum Studium der Fermentationsvorgänge und Bakterien.* In den Gefäßen, in denen in England und Amerika ein dem Kefir ähnliches Getränk hergestellt zu werden pflegt, hat Vf. einen Organismus gefunden, der seiner äußeren makroskopischen Form nach den echten Kefirkörnern sehr ähnlich ist und auch mikrosk. diesen darin ähnelt, daß er ebenfalls aus symbiotisch (**92**. I. 757) miteinander lebenden Hefe- u. Bakterienzellen besteht. Im einzelnen ergaben sich aber dem echten Kefir gegenüber wesentliche morphologische, wie physiologische Unterschiede. Für die Gärung kommen nur *Saccharomyces pyriformis* n. sp. und Bacterium veriforme n. sp. in betracht, neben denen sich regelmäßig eine große Reihe von anderen Mikroben (Mycoderma cerev., Oidium lactis, Bact. aceti, Cryptococc. glutinis Fresen., Sacch. cerevisiae, ein sporenbildender, Gelatine mit grüner Farbe verflüssigender Bac., Penic. glaucum, Dematium pullulans und eine Torulaart) vorfanden. Der Sacch. pyriformis lebt gewöhnlich anaërob, bildet rundliche Zellen, die bei Luftzutritt keulenförmig werden. Rohrzucker, nicht aber Milchzucker wird zu A. und CO_2 vergoren. — Das Bact. veriforme ist streng anaërob und lebt am besten in einer CO_2-Atm. auf Zucker und Weinsäure haltender Bouillon, welcher man Asparagin zusetzt. Die Hefeart und das Bakterium gedeihen am besten symbiotisch; so z. B. wird die CO_2-Entw. seitens des Bakteriums durch die Anwesenheit der Hefe außerordentlich gesteigert. (RSP. **50**. 304; CBk. **11**. 689—90.) PROSKAUER.

S. v. Dzierzgowski und **L. v. Rekowski**, *Ein Apparat, um Flüssigkeiten bei niederer Temperatur keimfrei abzudampfen.* Der von den Vff. konstruierte Apparat gestattet, wss. Lsgg. von 23° C. ab bei beliebigen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit im Vakuum abzudampfen, und besitzt den Vorteil, daß auch die keimfrei filtrierten Kulturfll. in ihm tagelang keimfrei bleiben. Er besteht aus einem konischen, gläsernen Gefäße von 3—4 l Inhalt, in dessen breiter, nach oben gekehrter Basis 2 Tuben angebracht sind. Eine ähnliche Öffnung befindet sich in der Spitze des nach unten gerichteten Konus. Das Gefäß steht in einem seiner Gestalt angepaßten Wasserbade aus Messing mit zwei gegenüberliegenden Fenstern, durch die man die der Dest. unterworfenen Flüssigkeitsmengen beobachten kann. Die Temperatur im Wasserbade wird durch ein Thermometer und Thermoregulator kontrolliert. Das konische Destillationsgefäß ist sowohl mit einer Chamberlandkerze, die in einem mit der zu filtrierenden Fl. gefüllten Cylinder steht, als auch mit einem LIEBIG'schen Kühler verbunden. Letzterer mündet in eine mit drei Tuben versehene u. mit einem Manometer armierte WULF'sche Flasche; diese ist durch eine eingeschaltete WULF'sche Flasche mit zwei Tuben mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Pumpe ist eine „Stachelsaugpumpe" von der Firma J. RÜTINGS & Co. (Petersburg) u. evakuiert den 7 l Luft enthaltenden Apparat in 12—15 Min. bei einem Wasserdrucke von nur $^1/_2$ Atm. Vor dem Gebrauche wird das Destillationsgefäß mit Sublimatlsg., dann mit A. u. Ä. ausgewaschen, u. die Öffnungen mit den sterilisierten Gummistopfen verschlossen. Die zu dest. Fl. wird in den mit der Chamberlandkerze versehenen Cylinder gebracht u. durch die Evakuierung des Apparates selbstthätig in das Destillationsgefäß eingesaugt.

Um die von ihren Kulturfll. getrennten Bakterienleiber zu gewinnen, benutzen Vff. ein Filter, welches aus einem an beiden Seiten offenen Glascylinder besteht, welcher an seinem unteren Teile in eine Röhre ausgezogen ist, und dessen Wände unweit des Bodens an drei in derselben Ebene stehenden Punkten eingekerbt sind.

Diese Einkerbungen dienen als Stütze der im Cylinder steckenden Chamberlandkerze, welche oben herausragt und hier durch einen Gummiring an dem Cylinder gedichtet ist. Die zu filtrierende Fl. wird in die Kerze hineingegossen. (CBk. **11.** 685—89. [3/4.] Petersburg.) PROSKAUER.

Marpmann, *Sterilisierung und Aufbewahrung von Injektionsflüssigkeiten.* Die hierzu dienenden Gefäfse sind Glasröhren mit Glasstöpsel und doppeltem Verschlusse. Die selben sind mit zwei kleinen Öffnungen versehen, so dafs durch besondere Stellung derselben entweder ein Verschluſs oder eine Kommunikation hergestellt wird, durch welche die Spritzenkanüle eingeführt werden kann. Die Kanüle wird sorgfältig sterilisiert, die Öffnung mit Sublimatwatte verdeckt, u. unter diesem Verbande wird die Spritze gefüllt. Die Sterilisation der Gefäfse geschieht durch Auswaschen mit h. W. u. A., und Erhitzen (1 Stunde) auf 150° C. Die Leg. wird entweder gekocht oder durch das MARPMANN'sche Thonfilter filtriert. Besonders geeignet erscheinen nach Vfs. Ansicht seine Apparate für die Aufbewahrung und die praktische Verwendung des Tuberkulocidins von KLEBS. (PP. **25.** 645—48. 12/6. Leipzig.) PROSKAUER.

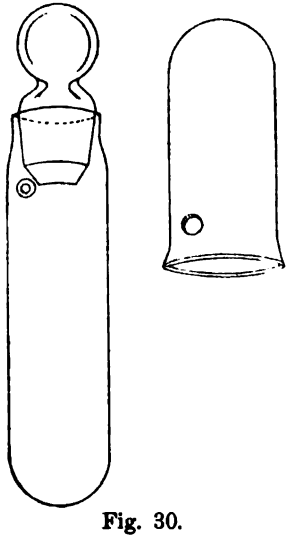


Fig. 30.

R. Schwarz, *Über das Verhalten des Tetanusvirus im Wasser.* Die Tetanusbacillen finden in jedem W. die Bedingungen zu ihrer Erhaltung; in sterilisiertem W. behalten sie ihre Virulenz, im nicht sterilisierten macht sich anfangs, wahrscheinlich unter dem Einflusse der üppig wuchernden Wasserbakterien, eine gewisse Abschwächung bemerkbar. Sobald aber die rasche Vermehrung der letzteren nicht mehr stattfindet, erlangen die Tetanusbacillen ihre ursprüngliche Virulenz wieder. Während die Tetanusbacillen im sterilisierten Meerwasser keinerlei Abschwächung erfahren, verlieren sie in nicht sterilisiertem rasch ihre Wirksamkeit, ohne sie jedoch wieder zu erhalten. Ein wie immer abgeschwächtes Tetanusgift erlangt seine volle Virulenz, sobald man es wieder unten günstige Ernährungs- und Temperaturbedingungen setzt. Das W. ist im stande, die tetanische Infektion zu vermitteln. (Arch. per le scienze med. **15.** Nr. 8; CBk. **11.** 668—69.) PROSKAUER.

Kraus, *Über die Bakterien des rohen Genufsfleisches.* Die einzelnen Genufsfleischgattungen enthalten keine spez. Bakterienarten; die Arten können sehr zahlreich sein, und dies findet vorwiegend bei heifser, trockener Jahreszeit statt, wobei die Art u. Weise der Aufbewahrung des Fleisches mit eine Rolle spielt. Im Winter fehlen im Fleische häufig die Bakterienarten, welche im Sommer vorhanden sind. Bei den Mäusen, welche durch Injektion mittels des aus faulendem Fleische stammenden Fleischsaftes getötet waren, wurde in den Organen stets der gleiche Bacillus gefunden. Derselbe scheint mit dem Bacillus enteriditis (GAERTNER, **89.** I. 32) identisch zu sein. Vf. hält die Annahme für berechtigt, dafs dieser Bacillus durch die Ggw. von Saprophyten pathogen werden kann. (FRIEDREICH's Bl. f. gerichtl. Med. u. San.-Poliz.; CBk. **11.** 603.) PROSKAUER.

G. Schlüter, *Das Wachstum der Bakterien auf saurem Nährboden.* Bisher war man der Ansicht, dafs die Spaltpilze vorwiegend auf neutralem oder alkal. Nährboden, auf saurem aber nur mangelhaft oder gar nicht wachsen. Die Unterss., welche der Vf. über diese Frage angestellt hat, ergaben, dafs eine Anzahl von Bakterien auf saurem Nährboden wohl zu wachsen vermag, dafs aber der Säuregrad eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf. Dieser mögliche Maximalsäuregehalt ist für die einzelnen Bakterien ein sehr verschiedener. Der einzige Spaltpilz, der bei keinem der angewandten Säuregrade (Nährgelatine mit 1 + 0,5, 0,2 und 0,1% Milchsäure, mit 0,5 u. 0,2% Alaun, mit 1,0 u. 0,25% Weinsäure, mit 0,15 u. 0,075% Essigsäure und 0,75% HCl) wuchs, war der Erysipelcoccus. Der Milzbrandbacillus wuchs noch bei 0,2% Milchsäuregehalt und besonders gut und charakteristisch bei einem Gehalt des Nährbodens an 0,2% Alaun. Dies ist um so bemerkenswerter, als man bisher annahm, dafs der Milzbrand überhaupt nicht auf saurem Boden wachse, und man sogar so weit ging, die Thatsache, ob auf einem Nährboden Anthrax wuchs oder nicht, als Kriterium für die Rk. des Nährbodens zu benutzen. Auch die Virulenz der auf saurem Boden gezüchteten Anthraxkulturen bleibt unverändert. Die Verss. beziehen sich ferner auf Staphylokokken (pyogenes albus, aureus u. citreus), auf die FRIEDLÄNDER'schen Pneumokokken, auf den M. candicans, Bac. cyanogenes, violaceus und prodigiosus, auf Typhusbacillen und Bacillen der Hühnercholera. (CBk. **11**. 589—98. [4/4.] Rostock. Hyg.-Inst.) PROSKAUER.

M. Nencki, *Über die Stoffwechselprodukte zweier Euterentzündung veranlassenden Mikroben.* Diese von BISCHLER und DZIERZGOWSKI im Lab. des Vfs. ausgeführten Unterss. erstreckten sich auf den von GUILLEBEAU (**92**. I. 898) isolierten Bacillus und den Streptococcus mastitis sporadiae (NENCKI). Der Bacillus GUILLEBEAU ist ein Kurzstäbchen, das in Zuckerbouillon Gase entwickelt, gehört zu den fakultativ Anaëroben und vergärt Zucker und Glycerin zu A. unter gleichzeitiger Bildung von H, Essigsäure und CO_2. Die aufgefundenen Gärungsprodukte erklären einerseits den Schwund des Milchzuckers in der Milch bei der parenchimatösen Mastitis, sowie auch die von FREUDENREICH beobachtete Blähung beim Reifen des Emmenthaler Käses. Die Streptokokken mastitis sporadiae wachsen nicht auf Kartoffeln, dagegen sehr gut auf Bouillon; Milch wird nach kurzer Zeit sauer und gerinnt. Alte Kulturen bewirken zwar eine Veränderung der amphoteren Rk., bringen aber die Milch nicht zur Koagulation. Die Kokken sind fakultative Anaëroben. Aus Traubenzucker, Milchzucker und Glycerin bildet der Streptococcus CO_2 und rechtsdrehende Milchsäure. Bei der Einw. auf Eiweifsstoffe und Peptone entwickeln sich Spuren einer jodoformbildenden Substanz, Essigsäure, Buttersäure und Ammoniak. Die Kokken wirken nicht auf Stärke u. Fette ein u. bilden keine Enzyme und Toxalbumine. Milch, in der die Kokken vorhanden sind, ist nicht pathogen, ebensowenig sind die letzteren für Kaninchen Krankheitserreger. (LSchw. **5**; MZ. **21**. 369. Bern.) PROSKAUER.

v. Freudenreich, *Bakteriologische Untersuchungen über den Reifungsprozefs des Emmenthaler Käses.* Vf. verfolgte den Zweck, die den Reifungsprozefs bewirkenden Mikroorganismen zu isolieren und für die Emmenthaler Käsebereitung dienstbar zu machen. Die am häufigsten bei der Reifung auftretenden Mikroben waren drei Bacillen, die Vf. mit α, β, γ bezeichnet, ein ovaler Coccus, zwei andere, als a u. b bezeichnete Mikrokokken und ein verflüssigender Coccus. Dieselben erwiesen sich alle mit Ausnahme des letztgenannten als Milchsäurebildner. Sterilisierte Milch wird rasch zu kompakten Massen koaguliert. Auf Agar und in Fleischbrühe wachsen sie schlecht oder gar nicht, dagegen in Zuckerbouillon sehr gut. Die nach BITTER (**90**. I. 1071) pasteurisierte Milch, in der das Caseïn keine wesentlichen Veränderungen erlitten hatte, wurde mit den genannten Bakterienarten infiziert und Käse daraus be-

reitet, wobei es sich zeigte, daſs dieselben keine Bedeutung für die Reifung des Emmenthaler Käses haben. Überhaupt scheinen die eigentlichen Milchsäurefermente, welche das Koagulum nicht peptonisieren, nicht die Hauptrolle bei der Reifung zu spielen. Eine gewisse Rolle fällt denselben aber dennoch zu, so z. B. wird die Lochung durch diese Fermente bewirkt; auch ist es möglich, daſs sie zu dem Aroma in einer Beziehung stehen, und daſs die Milchsäurefermente durch Bildung einer CO_2-Atmosphäre das Auftreten anaërober Arten begünstigen, denen dann der eigentliche Reifungsprozeſs zufiele. Die aus pasteurisierter Milch allein hergestellten Käse reiften in der Regel nicht. In einigen Fällen trat jedoch eine gewisse Reifung ein, wahrscheinlich, weil die Milch vor dem Pasteurisieren sehr bakterienreich war und nicht alle Bakterien durch dasselbe vernichtet wurden.

Der Reifungsprozeſs ist jedenfalls der Thätigkeit von Bakterien, bezw. Mikroorganismen zuzuschreiben. Jedoch scheinen keine der gewöhnlich im Käse mittels des Gelatineverfahrens häufiger gefundenen Spaltpilzarten im stande zu sein, allein diese Reifung zu produzieren, wenigstens nicht unter den Bedingungen, die sich bei den kleinen Versuchskäsen vorfinden. (LSchw. **5**; MZ. **21**. 368—69. Bern.) PROSKAUER.

M. Ogata, *Einfache Bakterienkultur mit verschiedenen Gasen.* Statt der von LIBORIUS (**88**. 579) angegebenen Röhrchen zum Anlegen von Anaërobenkulturen benutzt Vf. einfache Reagiercylinderchen, die mit Nährgelatine oder Nähragar gefüllt sind, und die dicht unter dem Wattepfropf eng ausgezogen werden. Die Gase werden durch ein kapillar ausgezogenes Rohr, welches durch den engen Teil des Cylinders hindurchgeht, in den flüssig gemachten Nährboden eingeleitet, nachdem dieser durch das Kapillarrohr mit den zu kultivierenden Bakterien geimpft worden ist. Nachdem die Luft durch das betreffende Gas ausgetrieben ist, wird das Reagiercylinderchen an der verengten Stelle zugeschmolzen. (CBk. **11**. 621—23, Tokio. Hyg.-Inst.) PROSKAUER.

L. Heim, *Zur Originalmitteilung von Ogata: Einfache Bakterienkultur mit verschiedenen Gasen.* Vf. teilt mit, daſs er das gleiche Verf. schon (CBk. **10**. 435) beschrieben habe. Es empfiehlt sich, um den verengten Teil des Reagensglases nicht zu benetzen, diesen samt der Kapillare abzuschmelzen. Auch darf der Hals nicht zu dünn ausgezogen sein, weil sonst da, wo die Kapillare anliegt, leicht ein Riſs in der Glaswand entsteht. Die Schaumbildung des flüssigen Nährmaterials ist leicht zu vermeiden, wenn man das Kapillarrohr dicht über die Oberfläche des Nährsubstrates einstellt, die überstehende Luft mit dem betreffenden Gase ausspült und dieses erst zum Schluſs durch die Kulturflüssigkeit hindurch leitet. (CBk. **11**. 800. 16/6. [18/5.] Würzburg.) PROSKAUER.

Arloing, *Einfluſs von Mineralfiltern auf mikrobenhaltige Flüssigkeiten.* Das Chamberland-Pasteur-Filter hält die Mikroben zurück, wie verhält sich aber dieses Filter zu den verschiedenen Produkten des Lebens der Mikroorganismen, die in der Fl. verbreitet sind? Als Objekt zur Unters. dieser Frage benutzte Vf. die Fl., die aus Zuckerrüben nach deren Gärung in Silos abläuft. Dieselbe ist durch mindestens drei Säuren (Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure) sauer und verdankt ihre Giftigkeit diastaseähnlichen Stoffen, die durch A. fällbar sind, und anderen Substanzen, die in alkoholhaltigem W. l. sind. Vf. zeigt nun, daſs das Filter diese Stoffe in verschiedenem Verhältnisse zurückhält. Die Entziehung solcher Substanzen aus einer Fl. ist bei neuen Filtern, die unter konstantem Drucke filtrieren, nicht dieselbe, schwankt aber ganz auſserordentlich bei Anwendung schon früher gebrauchter Filter. Sq. vorteilhaft also auch die Anwendung der Mineralfilter in hygienischer Beziehung ist, so haben sie doch den Nachteil, daſs sie über die wahren Eigenschaften der Sekretionen der Mikroorganismen täuschen können, so daſs Versa. mit zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten gemachten Filtraten schwer vergleichbar sind. (Cr. **114**. 1455 bis 1457 [20/6.].) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Landauer, *Fortschritte der Hygiene.* Der Vf. bringt eine Übersicht über die Untersuchungen, welche die Reinigung von Wasser betreffen, und bespricht insbesondere die Arbeit von PRAUSNITZ (**90**. I. 866) über die Münchener Abwässer, das Gutachten des Reichsgesundheitsamtes über die Wasserversorgung von Rostock (vgl. DORNBLÜTH, **90**. I. 868), die Arbeit von RUBNER über die Wasserbakterien (**91**. I. 104), die Untersuchungen von FRAENKEL und PIEFKE über Wasserfiltration (**91**. I. 338), die von PIEFKE über die Nutzbarmachung des Grundwassers (**91**. I. 591), von LEPSIUS über chemische Klärmethoden (**91**. II. 72) u. von WEBSTER über elektrische Reinigung der Abwässer (**91**. I. 336).

Von den Arbeiten über die Hygiene der Luft werden besprochen diejenige von ARCHAROW (**91**. II. 887) und von WELZ (**92**. 1. 230), von den Untersuchungen über die Hygiene der Nahrungsmittel diejenigen von WÜRZBURG (**91**. I. 718), von RENK, von SOXHLET (**91**. II. 483), von PETRI u. MAASSEN (**91**. I. 1082), von PLAUT (**91**. II. 891) und von SELL (**91**. I. 1097), von den Untersuchungen über Infektion und Immunität die von KOCH (**91**. I. 562), von KLEBS u. von BUCHNER (**90**. II. 447 u. **91**. I. 831). (ChZ. **16**. 813—18. 11/6.) BODLÄNDER.

Rudolf Emmerich, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Wandfeuchtigkeit.* (AH. **14**. 243—59. München. — C. **92**. II. 98.) PROSKAUER.

M. Abeles und **H. Paschkis**, *Beiträge zur Kenntnis des Tabakrauches.* Über die Frage der Gesundheitsschädlichkeit des Tabakrauches sind die Meinungen noch geteilt. Vff. haben zum Teil die früheren Angaben darüber nachgeprüft, zum Teil neue Versuche angestellt. Tabakrauch wurde durch eine Reihe von Waschflaschen, welche je mit Natronlauge, dest. W., Normalschwefelsäure, W., mit A. u. Ä. gefüllt waren, hindurch aspiriert. Blausäure wurde im Tabakrauch nicht gefunden, die äth. Lsg. enthielt außer Aminbasen (Äthylamin?) das *Nikotianin*, welchem nach GERHARDT die Zus. $C_{22}H_{32}N_2O_2$ zukommt. Tierversuche mit dieser Verb. ergaben kein positives Resultat. Ferner wurde Pyridin und Nikotin abgeschieden. Ein noch nicht näher definiertes Öl, welches aus dem Tabakrauch gewonnen wurde, war für Tiere besonders stark toxisch. Die Unterss. darüber werden fortgesetzt. (AH. **14**. 209—15. Wien. Lab. f. med. Chem.) PROSKAUER.

Arnaldo Maggiora, *Über die Zusammensetzung des überreifen Käses.* Die Untersuchungen erstreckten sich auf drei Sorten Gorgonzola (Strachino-) Käse, welche den Reifungsgrad in verschiedenem Maße überschritten hatten. Die mikr. Unters. ergab die bereits von DUCLAUX und A. beobachteten Käsemikroorganismen, darunter Mikrococcus candidus, M. albus fluidificans, M. citreus und rosaceus, Sarcina alba, Saccharomycesarten (S. roseus), Spirillen und Schimmelpilze. Die proz. Zus. der 3 Sorten war folgende:

	I	II	III		I	II	III
Hygroskop. W. . .	34,41	32,43	37,63	NH_3-Stickstoff . . .	0,677	1,26	1,85
Reinfett	37,52	34,08	36,19	Amidstickstoff . . .	1,011	1,49	1,87
Gesamt-N	4,28	4,15	4,31	Rohasche (wenig. NaCl)	2,74	5,77	9,54
Rohproteïn . . .	26,75	25,93	26,94	NaCl	1,33	0,99	0,91
Reinproteïn . . .	16,20	7,95	3,62				

Bei der Überreifung der Käse werden die Fette in Mitleidenschaft gezogen und es resultieren daraus große Mengen freier Fettsäuren. So beanspruchte Probe I 29,01, II 37,00, III 49,53 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge zur Sättigung der freien Säuren (für

100 g Subst.). Auf Kosten des Paracaseïns bilden sich immer gröfsere Mengen von Leucin, Tyrosin und von ammoniakalischen Salzen.

Beim Überschreiten der Reifungsgrenze geht der Nährwert des Käses progressiv herab, und zwar kann dies so weit gehen, dafs man im Käse fast nichts als W., freie oder durch NH_3 verseifte Fettsäuren, Leucin, Tyrosin und Mineralsalze vorfindet. (AH. 14. 216—24. Turin.) PROSKAUER.

Leopold Schulz, *Über den Schmutzgehalt der Würzburger Marktmilch und die Herkunft der Milchbakterien.* Die Methode zur Bestimmung des Schmutzgehaltes war die von RENK angegebene, indem die Milch in hohen Gefäfsen zum Absetzen des Bodensatzes hingestellt u. nach Abhebern der Fl. so lange mit W. verd. wurde, bis die abgeschiedenen Schmutzstoffe sich in reinem W. befanden. Dieselben wurden getrocknet und gewogen. Im Mittel fanden sich im Liter Milch 3,02 mg Schmutzstoffe. Berechnet man dieselben unter Zugrundelegung der von RENK im Kuhkot bestimmten Wassermenge u. in der Voraussetzung, dafs die Schmutzstoffe aus Kuhkot bestehen, auf frische Subst., so ergeben sich pro Liter Milch durchschnittlich 15,1 mg davon. Die Würzburger Milch enthielt bedeutend weniger Schmutzstoffe, als diejenige aus München, Berlin und Halle. Was nun die Bakterienmengen anbetrifft, so ist die gefundene überaus grofse Anzahl derselben nicht lediglich durch Verunreinigungen von aufsen allein bedingt. Es dringen bestimmt Keime in die Ausführungsgänge des Euters ein, vermehren sich dort bei der Brüttemperatur des Tierkörpers auf zurückgebliebenen kleinen Milchresten als gutem Nährboden während der sechs bis zwölf Stunden, die zwischen den einzelnen Melkakten liegen, und werden dann mit den nächsten Milchstrahlen mehr oder weniger vollständig herausgeschwemmt. Es ist deshalb die erste das Euter verlassende Milch relativ sehr pilzreich. Der Pilzreichtum nimmt bei weiterem Fortschreiten des Melkens allmählich ab, und kann unter günstigen Verhältnissen nach einer gewissen Zeit sterile Milch entleert werden. Dieser Fall braucht keineswegs immer einzutreten, denn ein Vers. ergab, dafs selbst die letzte Milch noch ca. 500 Keime im Kubikcentimeter enthielt. (AH. 14. 266 bis 271. Würzburger Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Bernhard Fischer, **A. Sartori** und **G. Runschke**, *Fälschungen in Deutschland.* Der Bericht umfafst die Zeit vom 1. April 1890 bis 31. März 1891. — *Schokolade* enthielt viel fremde Stärke. — *Essig* war verdorben, da er zahlreiche Essigälchen aufwies. — *Käse* war von Käsemilben durchsetzt. — *Milch* zeigte die üblichen Verfälschungen. — *Pfeffer* enthielt Palmkernmehl, Paprika, Getreidemehl, Maismehl etc., aufserdem viel Schalen. — In *Schweineschmalz* fand sich Baumwollsamenöl. — *Zucker* enthielt 4,07% NaCl. — *Bierdeckel* ergaben mehr als 10% Pb-Gehalt; *Fliegenpapier* war As-haltig; *Insektenpulver* mit $PbCrO_4$ gefärbt; *Wasserfarben* enthielten öfter Pb_2O_4, Bleiweifs, $PbCrO_4$; *Lichte* Schweinfurter Grün. — *Bier.* Der Cu-Gehalt der Biere stammt von der Kellerbehandlung her, bei der das Bier mit kupfernen Geräten in Berührung kommt. Nur 10,7% der Bierdruckapparate waren in gutem Zustande; die Verzinnung der Messingröhren wies öfter Schäden infolge des Scheuerns auf, und statt ihrer war das Messing mit basischen Cu-Salzen bedeckt. — *Butter.* Über $^1/_8$ der Proben wurden beanstandet, weil sie zu viel NaCl enthielten. Eine Breslauer Verordnung vom 19/7. 1873 läfst höchstens 3% NaCl zu. Andere Proben enthielten zu viel W., nämlich 37,49—48,86%; Fälschung durch fremde Fette beobachtete man nur selten. Vff. stimmen C. BISCHOFF zu, der als untere REICHERT-MEISSL-WOLLNY'sche Grenzzahl für Naturbutter 18 setzt, und registrieren 4 Fälle, bei denen die REICHERT-MEISSL-WOLLNY'schen Zahlen: 17,05—18,70—20,46—20,75 neben normalen KÖTTSTORFER'schen und HEHNER'schen Zahlen, erhalten wurden. (Fortsetzung folgt.) (RFa. 5. 165—66. Breslau. Städt. Unters.-Amt.) HEFELMANN.

Willes G. Tucker, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten. Essig* soll, wie Vf. behauptet, 6% Essigsäure enthalten; die Proben mit 5,5—7,5% bezeichnet er als vorzügliche, die mit 4,5—5,4% als gute, die unter 4,4% als minderwertige, die über 7,5% endlich als zu starke. (In Deutschland sind die „Essigessenzen" mit meist 13—14% Essigsäure sehr beliebt. D. Ref.) — *Gereinigtes Chloroform* war oft schlecht. — *Zusammengesetzte Äther* waren öfter Gemische aus Nachlaufprodukten bei der Dest., A. u. W. — *Salpetrigsäureäther* enthielt oft nur geringe Mengen dieses Körpers, im Mittel nur 1,4%, was 1885 schon R. G. Eccles in Brooklyn beobachtet hatte. Auch *ätherische Essenzen* waren vielfach zu beanstanden, eine Probe bestand lediglich aus Chlf. und A. — *Offiz. verdünnte HBr*, die 9—12% HBr enthalten soll, zeigte Schwankungen betr. des HBr-Gehaltes von 0,6—14,4%. — *Offiz. verdünnte HCl* hatte statt 10% im Mittel nur 8,5% HCl-Gehalt. — *Magnesia usta* traf man oft CO_2-haltig an, weil das Präparat nicht gut verschlossen worden war; in einzelnen Fällen hatte man $MgCO_3$, statt MgO verkauft. — *KBr.* Die Proben waren teils zu alkal., teils enthielten sie mehr als Spuren K_2CO_3, $KBrO_3$ oder KJ. — *Safran* bestand zumeist aus Blüten von Carthamus tinctorus. — *Brausepulver* waren oft schlecht. — *NaBr:* Ähnliche Verunreinigung wie bei KBr. — *Gefällter S* war stark durch $CaSO_4$ verunreinigt oder bestand lediglich aus gewaschenem, bezw. sublimiertem S. — *Offiz. verdünnte H_2SO_4*, die 10% H_2SO_4 enthalten soll, zeigte zwar im Mittel 10,25%, jedoch äufserste Grenzen von 3,6 und 21,9%. (RFa. 5. 166—68. New-York. (Albany.).) Hefelmann.

Astre, *Fälschungen in Frankreich. Wein* traf man mit W. gestreckt an, zeigte jedoch im allgemeinen, ebenso wie *Milch*, eine bessere Beschaffenheit als früher. — *Oliven-(Speise-)Öl* enthielt fremde Öle oder bestand lediglich aus solchen. — Der günstige Einfluſs des chem. Untersuchungsamtes auf den Markt in Montpellier geht aus den statistischen Angaben Vfs. über die Jahre 1887—1891 deutlich hervor. (RFa. 5. 168. Montpellier. Städt. Unters.-Amt.) Hefelmann.

Technische Chemie.

L. Schucht, *Beitrag zur direkten Verarbeitung eisenreicher Phosphate.* Im Anschlusse an seine Abhandlung (92. I. 236) giebt der Vf. eine Vervollkommnung seines Verf. zur Verarbeitung eisenreicher Phosphate an. Gemahlener Phosphorit von beliebig hohem Eisengehalt wird mit so viel 69 grädiger H_2SO_4 aufgeschlossen, daſs nach vollständiger Zers. ein flüssiger Brei entsteht; derselbe wird durch schwefligsaure Salze oder durch flüssige SO_2 reduziert und wird dann durch Zusatz von Ammonsulfat festgemacht. Letzteres setzt sich dabei in saures Ammonsulfat und in zweifach phosphorsaures Ammoniak um. Es wird sämtliche Phosphorsäure aufgeschlossen und haltbar gewonnen. Wenn das Ferrosulfat sich an der Luft oxydieren würde, würde freilich die Phosphorsäure zum Teil unl. werden; das in der Mischung auskrystallisierende Calciumsulfat, schlieſst aber das Ferrosulfat von der Luft ab und verhindert die Oxydation mechanisch; ferner bildet das Ammonsulfat mit dem Ferrosulfat das bekannte luftbeständige Doppelsalz. Ein künstliches Darren der fertigen Mischung muſs vermieden werden und ist entbehrlich, wenn man derselben Holzkohlenpulver oder Sägemehl beimengt. Zum Schluſs giebt der Vf. eine Rentabilitätsberechnung des neuen Verfahrens. (ZAng. 1892. 356—57. St. Ingbert. Pfalz. 15/5.) Bodländer.

John C. Chorley, *Notiz über die Analyse einer Schlacke von metallischem Aussehen von der Fabrikation des Phosphors in elektrischen Öfen.* Behufs Darst. von

Phosphor wird Redondaphosphat (natürliches Aluminiumphosphat) mit Kalkphosphat, Kohle und Sand im elektrischen Ofen einem Wechselstrom von 5000 Ampères und 50—60 Volts unterworfen. Der Sauerstoff verbindet sich infolge der starken Hitze mit der Kohle, und der Phosphor destilliert über. Es entstehen neben einander zwei Schlacken, hauptsächlich ein Silikat von Aluminium und Calcium und darin verteilt in kugelförmigen Koncretionen eine stahlgraue, sehr h. und spröde M., die homogen zu sein scheint und auch u. Mikr. nicht krystallinisch erscheint. Die letztere Substanz schm. unter geringer Oxydation in der Knallgasflamme und wird durch HCl, HNO_3, Königswasser oder Flufssäure nicht angegriffen. Zur Analyse wurde sie im Chlorstrome erhitzt, wobei Silicium als $SiCl_4$, Eisen als $FeCl_3$, Phosphor als PCl_5 übergingen, welche in W. aufgefangen u. wie gewöhnlich bestimmt wurden. Andere Bestandteile enthielt die Verb. nicht. Nach einer zweiter Methode wurde die M. mit einem Überschufs von neutraler Kupfersulfatlsg. im geschlossenen Rohr auf 170° erwärmt. Es schied sich viel Kupfer, teils metallisch, teils als Kupfersulfat aus, etwas Eisen, Phosphor und Silicium ging in Lsg. Dieselbe wurde mit HNO_3 behandelt und filtriert. Im Filtrat wurde durch Eindampfen die SiO_2 unl. gemacht und bestimmt, das Kupfer wurde durch H_2S entfernt, und das Filtrat davon wurde reserviert. Der unl. Rückstand der Behandlung mit HNO_3 wurde mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze wurde mit W. aufgenommen, dann die SiO_2 durch Eindampfen mit HCl bestimmt, das Filtrat hiervon mit dem reservierten Filtrat vereinigt und Eisen und Phosphorsäure darin wie gewöhnlich bestimmt. Die Analyse von drei Proben ergab:

	Probe I	Probe II	Berechnet für Fe_4PSi_2	Probe III	Berechnet für Fe_2PSi
Fe	70,55	68,75	72,02	73,79	74,01
P	9,84	10,84	9,97	14,03	13,63
Si	17,90	19,10	18,00	10,31	12,33
O und Verlust . . .	1,71	1,31	—	1,87	—

Es scheinen demnach die Verbb. Fe_4PSi_2 und Fe_2PSi vorzuliegen oder Gemische von Eisensilicid und Eisenphosphid; doch spricht gegen letztere Annahme der Umstand, dafs das Eisensilicid von Säuren leicht angegriffen wird, die beschriebene M. aber nicht. D. ist 5,965, die spezifische Wärme 0,146; die Substanz leitet die Elektrizität. (ChN. **65**. 301—2. London. 24/6.) BODLÄNDER.

Aubry, *Verhalten des Aluminiums gegen Bier*. Gärendes oder fertiges Bier, welches in Aluminiumflaschen aufbewahrt wird, greift das Metall kaum an, und 100 ccm nehmen in drei Wochen höchstens 0,8 mg Al auf. Der Geschmack des Bieres wird nicht im geringsten beeinflufst. Gärflaschen aus Aluminium wurden zur Vermehrung von Reinhefe in Würze verwandt, wobei die letztere in der Flasche selbst durch Kochen sterilisiert wurde. Der Geschmack der Gärprodukte war nicht beeinflufst, das Bier hatte nur minimale Mengen Al aufgenommen, und die Entw. der Hefe wurde nicht beeinträchtigt. — Aluminiumröhren für Bierpression blieben blank und unangegriffen. 10%ige Sodalsg. greift, wenn man sie mehrere Tage im Rohre stehen läfst, dasselbe merklich an; kurzes Abspülen des Rohres und Nachspülen mit W. schädigt das Aluminium nicht und ist zur vollständigen Reinigung des Rohres ausreichend. (ChZ. **16**; Rep. **15**. 173. München. Wissensch. Station für Brauerei.) BODLÄNDER.

R. Kobert, *Verhalten des Aluminiums gegen Bier*. Zu dem Artikel von AUBRY (vorst. Referat) bemerkt der Vf., dafs die Aufnahme von 8 mg Aluminium in einem Liter Bier keineswegs als unschädlich zu betrachten sei. Über die Wirkung der

Aluminiumsalze liegt nur eine Mitteilung von SIEM (1886) vor, wonach auch die indifferentesten, wenn sie im Blut zirkulieren, giftig sind und namentlich Nierenerkrankungen hervorrufen. Für Kaninchen, Katzen und Hunden erwies sich eine Gabe von 250—300 mg Al auf 1 kg Körpergewicht als tödlich. Es wäre möglich, dafs beim Menschen kleinere Dosen schädlich wirken und namentlich eine chronische Intoxikation herbeiführen. (ChZ. **16**. 821. 11/6.) BODLÄNDER.

Julius Szilágyi, *Untersuchungen von ungarischen Maisgattungen.* Der Mais unterliegt während seiner Produktionsperiode hinsichtlich seines Gehaltes an W. und Stärke grofsen Schwankungen. In der Praxis der Spiritusfabrikation nimmt man für den Wassergehalt des Neumais in den einzelnen Monaten eine Durchschnittsziffer an, ohne Rücksicht auf die Qualität der Ernte. Diese Methode führt Mifsstände herbei. Nach dem Vf. sind die Schwankungen des Wassergehaltes des Neumais in den einzelnen Monaten folgende:

	Oktob.	Nov.	Dez.	Jan.	Febr.
Schwankung	18—20%	18—28%	18—26%	17—26%	16—24,3%
Der häufigste Gehalt an W.	24—26 „	24—26 „	23%	23%	21,5—22 „

	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.
Schwankung . . .	15,5—22%	14—19%	13—16,5%	12—14%	10—12%	10—12%
Häufigster W.-Gehalt	20%	17%	15%	13%	12%	12%

Je feuchter der Mais ist, um so weniger Stärke enthält derselbe. Im Handelsverkehr gilt der 12% W. enthaltende Mais als normale Ware, womit die verschiedenen Maisgattungen verglichen werden. Diesen als normal angenommen, konnte konstatiert werden, dafs der Stärkegehalt des ungarischen Mais 57—67%, im Mittel 60 bis 62% beträgt.

Die von verschiedenen Gegenden Ungarns stammenden Maisproben besafsen folgenden Stärkewert:

	Wasser	Stärkewert		Wasser	Stärkewert
Raaber Comitat . .	18,84%	54,54%	Beczkerek	13,09%	63,07%
Banater Mais . . .	13,78 „	64,76 „	Bacser Comitat . . .	15,55 „	58,74 „
Bajaer Mais	16,28 „	61,11 „	Raaber Cinquantin .	15,23 „	56,23 „
Banater	13,49 „	64,59 „	Munkacs	12,55 „	60,98 „
Becse	14,18 „	63,00 „	Batorkesz	22,27 „	53,61 „
Bacser Comitat . .	12,20 „	63,92 „	Kenderes	23,03 „	53,07 „
Bacser Comitat . .	13,83 „	62,17 „	Valko	21,22 „	53,84 „
Raaber Pferdezahn .	12,77 „	59,04 „	Pester Comitat . . .	14,47 „	61,70 „
Theissgegend . . .	13,25 „	61,80 „	Ung. Altenburg . .	12,70 „	62,40 „
Temerin	12,81 „	62,19 „	Szabolcser Comitat .	18,70 „	55,20 „
Cservenka	14,48 „	62,63 „	Arader Gegend . . .	14,40 „	62,54 „

(ChZ. **16**. 863. 18/6.) PROSKAUER.

G. Jacquemin, *Reine Weinhefe und die Veredelung der Weine.* Zur Erlangung von reinen Hefezellen bestimmter Weinsorten hat Vf. das PASTEUR'sche und das HANSEN'sche Verf. eingeschlagen. Indes ist mit dem Besitz reiner Hefen von besonders bevorzugten Gewächsen noch nichts gethan, man mufs sie auch den Weinzüchtern in praktischer Form zugänglich machen. Kleine etwa in Glasröhren eingeschlossene Mengen sind für diesen Zweck unzureichend, die Preſshefe hinwiederum besitzt den Nachteil, dafs die Zellen sehr rasch reifen und ihre Vitalität verlieren. Nach langen Erfahrungen hat Vf. ein Mittel gefunden, um die Hefezellen lebensfähig zum Versandt zu bringen, es ist dies eine N-reiche Nährflüssigkeit, in der sich die

Kulturen monatelang rein erhalten. Der Versandt geschieht in sterilisierten Gefäßen von 2—50 kg Inhalt, eine besondere Vorrichtung gestattet den Austritt der sich entwickelnden Gase. Mit diesen Hefen sind in der Praxis sehr günstige Resultate erzielt worden, die Vf. mitteilt. Das Institut des Vfs. liegt in der Nähe von Morteau (an der franz.-schweizerischen Grenze) 1000 m über dem Meere. Die Reinheit der Luft in diesen Höhen hat viele Vorteile für die Operationen. (Un. 1892. 112; ZNH. 6. 233—34. 12/6.) SACHSSE.

Max Levy, *Untersuchungen der Hopfen des Jahrganges 1891.* Die Resultate der morphologischen und chemischen Unters. waren folgende:

I. *Morphologische Zusammensetzung.*

Hopfenart (Herkunft)	Gewicht von 100 Dolden. Gramm	Hopfenmehl. Prozente	Deckblätter. Prozente	Rippen. Prozente.	Perigone. Prozente	Samen. Prozente
Saazer, Stadt	18,2	14,32	71,66	11,23	4,23	0,64
„ Bezirk	19,8	14,56	71,88	10,32	3,6	0,68
„ Kreis	17	13,27	72,53	9,58	2,9	0,58
Spalter, Stadt	13,82	12,12	71,28	15,71	2,52	0,51
„ Land, schwere Lage	15,71	13,08	73,23	14,12	3,32	0,58
„ Land, leichte Lage	13,4	9,7	74,88	15,64	1,98	0,32
Bayer. Gebirgshopfen	19,2	9,78	68,6	16,21	4,1	0,72
Kindinger	13,8	9,8	76,5	12,12	2,86	0,48
Wolnzacher	13,6	13,28	73,79	9,43	4,01	0,36
Auer	15,4	13,78	74,31	9,93	3,88	0,23
Holledauer	14,7	8,9	71,35	15,37	4,6	0,59
Rot Auschauer	13,9	9,3	70,54	15,49	4,01	0,53
Badischer	19,2	12,28	76,93	8,57	4,23	1,37
Württembergischer	16	11,96	71,23	10,78	2,13	0,91
Elsässischer	15,37	11,35	72,05	11,45	3,92	0,76
Posener	19,4	12,72	71,65	11,89	3,8	0,4

II. *Chemische Zusammensetzung.*

	Wasser	Wasserextrakt	Wasserextrakt. Trockensubst.	Alkoholextrakt	Alkoholextrakt. Trockensubst.	Ätherextrakt	Ätherextrakt. Trockensubst.	Hopfenöl	Farbe entspr. $^1/_{1000}$ Jodlsg.
Saazer, Stadt	9,36	31,98	35,98	26,34	29,06	23,08	25,46	0,521	4,63
„ Bezirk	9,14	31,78	34,97	26,53	29,2	23,24	25,58	0,537	4,59
„ Kreis	9,39	32,66	36,04	25,12	27,72	22,98	25,36	0,501	4,32
Spalter, Stadt	9,88	28,93	32,1	22,72	25,21	19,53	21,67	0,325	4,07
„ Land, schwere Lage	9,57	26,13	28,88	20,73	22,92	18,34	20,28	0,496	3,98
„ Land, leichte Lage	9,9	20,99	23,29	20,59	22,85	21,12	23,44	0,476	3,8
Bayer. Gebirgskopf	9,83	26,78	29,69	23,5	26,06	19,23	21,79	0,483	2,7
Kindinger	7,57	25,39	27,47	21,48	23,24	16,99	18,38	0,498	2,9
Wolnzacher	10,5	22,23	24,84	25,02	28,07	15,38	17,18	0,412	1,8
Auer	7,93	20,91	22,71	20,09	21,82	14,72	15,99	0,372	3,8
Holledauer	9,48	19,78	21,15	18,72	20,68	14,12	15,59	0,443	3
Rot Auschauer	7,66	17,12	18,54	16,21	17,55	13,98	15,14	0,352	3,06
Badischer	9,39	30,5	33,66	22,47	24,79	17,25	19,03	0,462	4,04
Württembergischer	9,45	27,53	30,4	21,36	23,59	16,26	17,95	0,397	3
Elsässischer	12,18	31,45	35,81	24,06	27,39	17,35	19,76	0,402	4
Posener	11,77	25,93	29,39	23,72	26,3	19,22	21,79	0,398	4,5

Zur Bestimmung des Alkoholextraktes wurde 94%iger A., zu der des Ätherextraktes absoluter Ä. verwendet. — Als gute Hopfensorten bezeichnet Vf. solche mit 24—29,2% Alkoholextrakt in der Trockensubstanz, als mittlere solche mit 20—24%, als schlechte solche mit unter 20%. (ChZ. **16**. 839—40. Königsberg i. Pr. Lab. von STRASSMANN.) HEFELMANN.

M. Hayduck, *Einfluſs der Hopfenharze auf die Biergärung.* In einer früheren Mitteilung (**89**. I. 20) hat Vf. drei verschiedene in dem Hopfen enthaltene Harze beschrieben und als α-Harz, β-Harz und γ-Harz bezeichnet. Diese Harze unterscheiden sich nicht nur durch ihre chemischen Rkk., sondern haben auch einen sehr verschiedenen Wert für die Bierbereitung. Die konservierende Wirkung des Hopfens ist dem α- und β-Harze, nicht aber dem γ-Harze zuzuschreiben. Das Weichharz (Gemenge von α- und β-Harz) verhindert Spaltpilzgärungen und bedingt den bitteren Geschmack des Bieres, während das γ-Harz geschmacklos ist. Es bleiben indes noch andere Fragen zu beantworten, namentlich in welcher Weise die verschiedenen Harze die Gärthätigkeit der Hefe beeinflussen, welchen Anteil jedes derselben an der Kräusenbildung hat, welche Bedeutung sie für die Schaumhaltigkeit des fertigen Bieres besitzen etc.

Die Verss. zeigen nun, daſs durch die bitteren Harze eine nicht unbedeutende Verzögerung der Gärung bewirkt wird, während die geringe gärungsverzögernde Wirkung, die auch an dem γ-Harze beobachtet wurde, wohl nur auf anhaftende Spuren des bitteren Harzes zu schieben ist. Die bitteren Harze haben aber auf die Gärthätigkeit nur eine verzögernde und nicht, wie auf gewisse Spaltpilzgärungen, eine schädigende Wirkung. Der Vers. lieſs gleichzeitig den Einfluſs der bitteren Harze auf die Kräusenbildung erkennen. Nur die Versuchsflüssigkeit, die die bitteren Harze in Lsg. enthielt, zeigte das charakteristische Bild der Kräusen, den zähen, hochsteigenden und feststehenden Schaum, der auf seiner Oberfläche stellenweise ausgeschiedene Eiweiſskörper aus der Würze als Decke trug. Die beiden anderen Versuchsflüssigkeiten boten ein wesentlich anderes Bild. Sie waren mit einem blasigen, nicht zähen u. rein weiſsen Schaum bedeckt, ohne die Decke ausgeschiedener, fester Stoffe auf demselben. In Bezug auf verzögernde Wirkung auf die Gärthätigkeit und in Bezug auf die Kräusenbildung verhalten sich die beiden bitteren Weichharze (α u. β) im allgemeinen gleich, im besonderen zeigen sich aber gewisse Unterschiede. Die k. gesättigte, wss. Lsg. des α-Harzes schmeckt viel bitterer als die des β-Harzes, kühlt man Harzlsgg. von gewöhnlicher Zimmertemperatur auf 8° R. ab, so trübt sich die Lsg. des α-Harzes viel stärker als die des β-Harzes. Da die Gärung der Versuchswürzen bei 8° R. geführt wurde, so muſs man also annehmen, daſs in der Würze mit α-Harz eine stärkere Harzausscheidung stattfand als in der β-Harz enthaltenden Würze. Endlich zeigte sich bei der Gärung, daſs das α-Harz eine viel stärkere Kräusenbildung bewirkte als das β-Harz. Die Kräusenbildung scheint im engen Zusammenhange mit der Ausscheidung des Hopfenharzes zu stehen. Auch bei Ggw. der Weichharze bleibt die Kräusenbildung aus, wenn die Harzlsg. absolut klar, also von ungelösten, in der Fl. in feiner Verteilung vorhandenen Harzteilchen vollständig frei ist. (WBr. **9**. 617—19. 10/6.) SACHSSE.

Otto Reinke, *Vergärung von Maltosen und Maltodextrinen.* Nach dem Ausfall seiner Verss. ist Vf. geneigt, anzunehmen, daſs in Bierwürze auſser Maltose und Isomaltose auch Maltodextrine vorkommen, die durch Hefe S (= Saaz-Hefe) nicht vergoren werden, wohl aber durch Hefe F (= Frohberg) (über beide Hefearten vgl. **92**. I. 249). (WBr. **9**. 620—21. 10/6.) SACHSSE.

C. J. Lintner, *Bestimmung der Farbentiefe des Bieres und der Malzauszüge.* Die Bemühungen des Vfs. waren namentlich auf die Herstellung einer leicht herzustellenden und haltbaren Vergleichsflüssigkeit gerichtet, wobei sich alsbald herausstellte,

dafs man mit einer einzigen Fl. nicht auskommen kann, sondern deren zwei braucht, nämlich eine für Bier, Darrmalz und das sogenannte Patentmalz oder Caramelmalz und eine für das dunkelgebraute gewöhnliche Farbmalz. Es gelingt nun, mit ein u. demselben Materiale die beiden erforderlichen Vergleichslagg. herzustellen, und zwar mit Eisenammoniakalaun. Die wss. Lsg. desselben ist nicht verwendbar, man erhält aber brauchbare Lsgg. durch Zusatz von Schwefelsäure für den gelben und von Essigsäure für den roten Farbeton. Das Prinzip des kolorimetrischen Verf. besteht nun darin, dafs man in einem geeigneten Apparate die zu prüfenden Fll. mit der Normallösung vergleicht und durch Verdünnung der Fll. auf den gleichen Farbenton mit der Normallsg. bringt. Der Apparat besteht aus zwei gleichen Glaskästen mit parallelen Wandungen, die in einem Gehäuse von schwarzlackiertem Bleche stehen. Das Gehäuse ist für die Beobachtung der Färbungen auf der Vorderseite mit zwei Ausschnitten versehen, denen auf der Rückseite ein durchgehender, mit Milchglas bedeckter Spalt gegenübersteht. Die kolorimetrische Verdünnungsmethode eignet sich auch recht gut zur annähernden Bestimmung der Salicylsäure, sowie überhaupt zur Bestimmung des Gehaltes gefärbter Lsgg. an färbender Substanz. (ZBr. 15. 213 bis 215. 13/6. München.) SACHSSE.

Theodor Senff, *Temperaturen und Wassergehalte des Malzes beim Trocken- und Darrprozesse.* Nach LINTNER (92. I. 285) ist die Isomaltose die Trägerin des Röstaromas, sowie mehrerer anderer den Charakter des Malzes bedingender Eigenschaften. Im Hinblick auf die Bildung des Röstaromas im Malz ist nicht nur auf die Bedeutung des Wassergehaltes bei der Abdarrtemperatur, sondern auch auf die Richtigkeit des Verhältnisses zwischen den während des ganzen Darrprozesses aufsteigenden Temperaturgraden einerseits und den abnehmenden Feuchtigkeitsmengen des Malzes andererseits aufmerksam gemacht worden. Durch die LINTNER'schen Unterss. ist das Interesse für die erwähnten Verhältnisse noch bedeutend gestiegen, und Vf. macht daher aus seiner Praxis Angaben, die sich auf Wasserbestimmungen im Malze beziehen. (ZBr. 15. 197—200. 3/6. 225—27. 17/6.) SACHSSE.

A. und L. Lumière, *Reduzierende Stoffe der aromatischen Reihe, welche fähig sind, das latente photographische Bild zu entwickeln.* Damit eine aromatische Substanz als Entwickler dienen kann, ist es notwendig, aber nicht ausreichend, dafs sie in demselben Kern mindestens zwei Hydroxyl- oder zwei Amidogruppen oder eine Amido- und eine Hydroxylgruppe enthält. Orcin z. B. entwickelt nicht, das isomere Toluchinon ist ein guter Entwickler; reines Resorcin ist kein Entwickler, Caffeïnsäure und Brenzkatechin sind es. Ist die Zahl der OH- oder NH_2-Gruppen gröfser als die notwendige, so kann die Fähigkeit, als Entwickler zu dienen, erhalten bleiben, so sind z. B. Pyrogallussäure, Brenzkatechin, Diamidokresol und Gallaminsäure Entwickler. Wenn das Molekül zwei Benzolkerne oder neben einem Benzolkern einen anderen enthält, so müssen, damit das Vorstehende Geltung hat, die Hydroxyl- und die Amidogruppe in demselben Kern enthalten sein; so sind z. B. Benzidin und Oxycarbostyrile ohne Wirkung auf das latente Bild, p-Dioxychinolin besitzt eine solche. Wenn nicht mindestens zwei von den OH- oder NH_2-Gruppen unverändert erhalten bleiben, verhindert Substitution in diesen Gruppen die Fähigkeit, als Entwickler zu dienen; so besitzen Dimethyl-p-amidophenol und Dimethylhydrochinon diese Fähigkeit nicht, wohl aber Guajakol. Substitutionen des an C gebundenen Wasserstoffs heben die Fähigkeit, latente Bilder zu entwickeln, nicht auf; die saure Rk. der substituierenden Gruppen vermindert diese Fähigkeit; so entwickeln Caffeïn-, Protekatechu- und Amidosalicylsäure nur in Ggw. einer starken Base, nicht in Ggw. von Alkalicarbonaten.

Von nicht aromatischen Verbb. haben Phenylendiamin u. Guanidin keine Einw., Phenylhydrazin wirkt nicht als aromatische Verb., sondern als Hydrazinderivat. —

Damit eine Substanz als Entwickler praktische Verwendung finden kann, muſs sie in W. l. sein, die Lsg. darf nur wenig gefärbt sein, und die beim Entwickeln entstehenden Oxydationsprodukte dürfen die Gelatine nicht färben. Für die Benutzung von *p-Amidophenol* zum Entwickeln von Bromsilbergelatineplatten werden folgende Vorschriften gegeben: W. 1000 Teile, Natriumsulfit 200, Natriumcarbonat 100, p-Amidophenol 12 Teile oder: W. 1000 Teile, Natriumsulfit 200, Lithiumcarbonat 12, p-Amidophenol 12 Teile. Die erste Lsg. entwickelt sehr schnell. Das p-Amidophenol hat vor Hydrochinon und Eikonogen den Vorteil, daſs weder es selbst, noch seine Oxydationsprodukte die Gelatine färben. (Vgl. dazu ANDRESEN **92**. I. 354.) (Msc. 1892; ChN. **65**. 304—5.) BODLÄNDER.

R. Fasbender und **R. Schoepp**, *Über einen im normalen Bier vorkommenden, festen, alkaloidartigen Körper*. Vff. finden bei der Unters. eines Bieres auf fremde Bitterstoffe nach dem Ausfällen des Lupulins durch Bleiessig im Filtrat einen aus alkal. Lsg. durch Chlf. ausziehbaren, festen Körper mit Alkaloidreaktionen, aber nicht identisch mit Colchicin oder anderen Alkaloiden. Zu seiner Reindarstellung wird aus dem auf $^1/_3$ Vol. konz. Biere das Hopfenbitter durch Bleiessig gefällt, aus dem

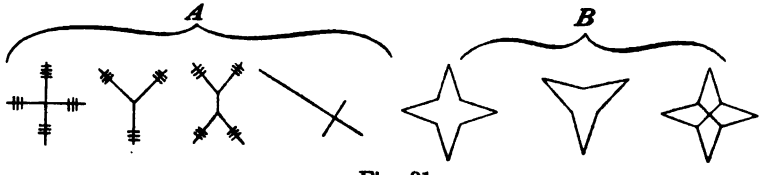


Fig. 31.

nach Entfernen des Bleies durch H_2SO_4 und Neutralisieren mit NH_3 zum Sirup eingedampften Filtrat durch A. das Dextrin gefällt, der A. verdunstet, mit W. aufgenommen und mit Chlf. ausgeschüttelt. Zur Reinigung wird das Alkaloid in verd. H_2SO_4 gelöst, mit Ä. ausgeschüttelt, und der Ätherrückstand derselben Behandlung wiederholt unterworfen. Das neue *Bieralkaloid* ist eine hellgelbe, amorphe M., in w. W. l., kalt wl., die Lsg. reagiert schwach alkal. Sulfat wl., Chlorid ll. Dasselbe ist N-haltig. Das Chlorid krystallisiert (vgl. Fig. 31 *A* und *B*), das Sulfat ebenfalls in federförmigen, rhombischen Skeletten, Prismen w. c. 143°. Die Base wie die Salze riechen eigenartig penetrant. Die Rkk. des Körpers, verglichen mit denen des *Colchicins* sind folgende:

	Colchicin	*Bieralkaloid*
Salpeters.+rauch. Salpetersäure + NaOH	Gelb, violett, rotbraun	Gelbe Lsg.
Phenolwasser in neutr. Lsg.	Weiſser Nd. gelbwerdend	Kein Nd.
Chlorwasser	Gelber Nd., in NH_3 blau lösl.	Weiſser Nd., in NH_3 unl., aber gelbwerdend
Brombromkalium	Gelber Nd.	Weiſsgelb, flockig
Borax	Flockiger Nd. b. Erw.	Keine Veränderung
Jodjodkalium	Kermesfarb. Nd.	Rotbrauner Nd.
Phosphormolybdänsäure	Orangegelber Nd. in NH_3 grün l.	Gelbweiſser Nd., in NH_3 blau l.
Kaliumquecksilberjodid	Citronengelber Nd.	Hellgelber Nd.
Kaliumkadmiumjodid	Strohgelber Nd.	Kanariengelber Nd.
Kaliumwismutjodid	Gelber Nd.	Orangeroter Nd.

Das Bieralkaloid wird sowohl in saurer als in alkal. Lsg. durch Ä. und Chlf. aufgenommen. (NedPh. **4**. 131—34. u. 173—81. Mai u. Juni. Mastricht.) MUHLERT.

H. C. Fehrlin, *Vorläufige Notiz über verseifbare Öle aus Petroleum.* Nach einer noch geheim gehaltenen Methode hat der Vf. auf Petroleum ein Öl von D. 0,9 erhalten, das sich durch Behandlung mit W. und Dest. unter vermindertem Druck in eine niedrig. sd. Fl. von angenehmem Geruch und eine hochsd. Fraktion zerlegen läfst, die den gröfsten Teil des Öles bildet, durch Natronlauge von bestimmter Konzentration sehr leicht, zum Teil schon in der Kälte, verseift wird u. Seifen giebt, die in A. u. Ä. ll. sind. (ChZ. **16**. 818. 11/6.) BODLÄNDER.

T. Fairley, *Über die Unreinheiten im Steinkohlengas.* Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas verbrennt man letzteres in einem Bunsenbrenner und führt die Verbrennungsgase durch einen Kanal, an dessen Wänden eine Wasserstoffsuperoxydlsg. herabrieselt. Der S wird dadurch in H_2SO_4 übergeführt und letztere wird acidimetrisch bestimmt. Die Methode giebt etwas höhere Resultate als diejenige, bei welcher die Verbrennungsgase über festes Ammoncarbonat streichen. (JSI. **11**. 419 bis 420. Yorkshire. Sektion. [4/4.*].) BODLÄNDER.

John C. Chorley und **William Ramsay**. *Über die trockene Destillation von Holz.* Für die mit trockenem Holz von Eiche, Buche und Esche vorgenommenen Destillationsversuche wurde der Apparat Figur 32 benutzt. Die Erhitzung erfolgte in einem von L. MEYER beschriebenen, von BUHLER in Tübingen gelieferten Luftbade aus dem Glaskolben *b*, in welchen das Thermometer a_2 eingelassen war; die Temperatur des Luftbades wurde durch das Thermometer a_1 gemessen. Die Dämpfe wurden in *c* gekühlt, die flüssigen Anteile sammelten sich in *d*, und die Gase passierten den mit konz. H_2SO_4 beschickten Waschapparat *e*, in welchem der nicht kondensierte Methylalkohol zurückgehalten wurde. In den Kaliapparaten f_1 und f_2 wurde

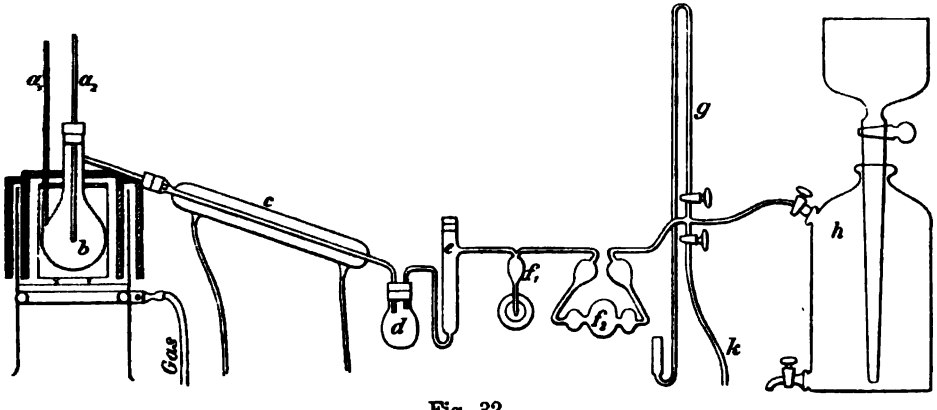


Fig. 32.

die CO_2 absorbiert und der Rest der Gase in dem kalibrierten Gasometer *h* gemessen. Vor Beginn der Destillation wurde der Apparat mittels der Wasserluftpumpe, die durch das Rohr *k* mit demselben in Verbindung stand, auf 20 mm evakuiert; *g* diente als Manometer. Die Destillation selbst erfolgte unter gewöhnlichem Druck. Der Kolben mit dem in Späne geschnittenen Holz wurde in einigen Versuchen in das schon auf die gewünschte Temperatur erhitzte Luftbad gebracht, in anderen Versuchen wurde die Erhitzung des Luftbades erst begonnen, als der Kolben schon in demselben sich befand. Die Untersuchung der bei Erhitzung auf 350° und auf 500° erhaltenen Produkte ergab.

Es ergiebt sich aus diesen Verss. eine Bestätigung der alten Beobachtung, dafs bei erhöhter Temperatur durch die Destillation mehr Gas gewonnen wird als bei

	Maximaltemperatur 500°			Maximaltemperatur 350°		
	Eiche	Buche	Esche	Eiche	Buche	Esche
Gewicht des Holzes	167	180	134	181	187	150
Prozente Holzkohle	24,55	25,66	25,37	33,7	34,22	34,36
Prozente Destillat .	58,69	59,33	59,70	56,35	53,47	54,00
Prozente CO_2, die durch KOH absorbiert wurde . .	9,58	9,23	9,70	6,40	7,49	8,00
Differenz gegen 100%	7,18	4,78	5,23	3,49	4,82	3,34
Gasvolum ausschliefslich CO_2 ccm	7000	7200	6000	4000	5000	4000
CO	70,77	73,14	73,47	92,25	87,36	84,61
O	—	1,02	1,52	—	1,11	1,65
Olefine	1,11	1,49	1,59	—	—	—
CH_4	14,90	18,71	20,11	2,96	4,15	4,32
N	13,32	5,64	4,31	4,89	7,38	9,42
Prozente Pech . . .	9,58	11,11	15,67	7,69	7,49	11,33
Prozente Essigsäure	6,13	6,54	5,90	5,58	6,02	5,76
Prozente Methyl-A.	1,36	6,08	11,17	1,32	5,31	10,75

(Prozente des Gases)

niedriger; die Menge der Essigsäure und des Methylalkohols ändern sich bei Temperaturerhöhung nicht. Die Gesamtmenge der Holzkohle, des Destillats und der CO_2 variiert nicht bei den verschiedenen Holzsorten. Die gröfsten Verschiedenheiten zeigt die Ausbeute an Methylalkohol, von welchem aus Eschenholz am meisten, aus Eichenholz am wenigsten gewonnen wurde. Der Vergleich der Temperaturen im Luftbade u. im Destillierkolben ergab, dafs die letztere zu Anfang niedrig blieb, u. dann plötzlich schnell stieg und 20—30° höher war als die Temperatur des Luftbades. Es folgt daraus, dafs die Bildung der Destillationsprodd. ein exothermischer Vorgang ist. (JSI. **11**. 395—403. London Sektion. [2/5.*].) BODLÄNDER.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.* Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften, wie die des Hauptpatentes entstehen, wenn man an Stelle der in jenem Verfahren angewendeten β_1-β_1-Dioxynaphtalinmonosulfosäure die durch Verschmelzen von R- und G-Säure des Patents Nr. 3229, sowie die aus der Naphtoldisulfosäure S des Patents Nr. 40 571 zu erhaltenden Dioxynaphtalinmonosulfosäuren als Komponenten benutzt. Auch kann das Verfahren in der Weise abgeändert werden, dafs das in Mittelstellung befindliche α-Naphtylamin durch α-Amido-β-naphtoläther ersetzt wird. Die so erhaltenen Farbstoffe zeigen blauere, bezw. grünere Nüancen, wie die entsprechenden des Hauptpatentes. Bei Anwendung von α-Amido-β-naphtoläther arbeitet man zweckmäfsig in essigsaurer Lösung und unter gelindem Erwärmen auf etwa 50°. Die Farbstoffe eignen sich bei Verwendung von Chrombeizen zum Drucken, aber auch zum Färben von gewöhnlicher Wolle im neutralen oder sauren Bade; die Färbungen auf chromgebeizter Wolle sind etwas grüner und kräftiger. (Pbl. **13**. 385. DRP. 62 133. 28/1. 90. — III. Zus. Pat. zu 51 504. 28/3. 89.; C. **90**. II. 191. u. II. Zus. Pat. zu 62 132 vorstehend.)

Schlufs der Redaktion: den 19. Juli 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. No. 6. 10. August.

Apparate.

W. Salomon, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten.* Seitdem man in der Petrographie spezifisch schwere Fl. anwendet, um Gemenge verschieden schwerer Mineralien, die in Pulverform übergeführt sind, voneinander zu trennen, hat sich das Bedürfnis herausgestellt, diese Flüssigkeiten in ihrem verschiedenen Konzentrationsgrade auf möglichst bequeme Weise schnell nach ihrer D. zu bestimmen, um so die D. der in ihnen zum Schweben gebrachten Mineralkörnchen gleichzeitig zu ermitteln. COHEN hat die MOHR-WESTPHAL'sche Wage in Anwendung gebracht, die denn auch viel benutzt wird. Doch büßt dieselbe nach längerem Gebrauche etwas an Genauigkeit ein, auch ist es hier nicht gut möglich, schnell hintereinander Kontrollversuche auszuführen. Vf. hat nun einen recht sinnreichen kleinen Apparat konstruiert, der diese Mängel beseitigt und auf dem Prinzip beruht, daß die Höhen von Flüssigkeitssäulen, welche in kommunizierenden Röhren einander das Gleichgewicht halten, umgekehrt proportional deren Dichten sind. Ein doppelt U-förmiges Glasgefäß ist an der inneren mittleren Biegung, wo es sich zu einer Röhre verengt, oben mit einem Glashahn zum Einlassen von Luft versehen; die oberen Teile der inneren Schenkel sind ziemlich weit, so weit, daß sie so viel fassen, wie je die unteren Hälften und die Außenschenkel zusammen. Der ganze verengerte Cylinderteil ist bis nahe an die untere Umbiegung mit genauer Millimetereinteilung versehen. An der Mitte der unteren Umbiegungen sind Ausflußöffnungen, die eine mit Quetschhahn für Wasser, die andere mit Glashahn für die schwere Fl. Gießt man nun in die eine Seite des doppelten U-Rohres, nachdem alle Hähne geschlossen sind, die schwere Fl., zur anderen Seite Wasser ein, so wird im mittleren Teile die Luft komprimiert, und man kann aus der Höhe der Flüssigkeitssäulen leicht die D. der schweren Fl. berechnen nach der Formel $D = \frac{\alpha - \beta}{a - b}$, worin α und β die Niveaustände in dem mit W., a und b jene in dem mit der schweren Fl. gefüllten Teile bedeuten. Schnelle Kontrollversuche sind auszuführen durch Einblasen oder Auslassen von Luft, durch Ablassen oder Hinzufügen von W. oder schwerer Flüssigkeit. Will man die letztere verdünnen, so wird mit einem unten verbreiterten Glasstab umgerührt. Vor dem Gebrauche ist der Apparat natürlich auf die Übereinstimmung in der Teilung zu prüfen; ist eine solche nicht befriedigend, dann hat man eine einfache Korrektur anzubringen. (MJa. 1891. II. 214—20.)

SAUER.

Frederick J. Smith, *Quecksilberpumpe.* Bei dem Gebrauche aller Pumpen, bei denen das Vakuum durch den Fall von Quecksilber erzeugt wird, würde es vorteilhaft sein, wenn das gefallene Quecksilber ohne weiteres in das obere Gefäß zurückkehrte, sodaß das Auspumpen ohne Unterbrechung, wenn nötig, tagelang fortgehen könnte. Vf. beschreibt für diesen Zweck das folgende Instrument, das er *Quecksilberelevator* nennt. *A* (Fig. 33) ist die Cisterne der SPRENGEL'schen oder einer anderen Quecksilberpumpe. *B, C, D* ist eine Röhre mit einem Ansatze bei *C*, und bei *D* an dem Auffänger der Sprengelpumpe *E* befestigt. Mittels des Quetschhahnes

F reguliert man den Zutritt von komprimierter Luft. Die Luft wird komprimiert entweder durch eine gewöhnliche durch einen Motor getriebene Kondensationspumpe oder durch folgende Anordnung, die Wasser von hinreichendem Druck voraussetzt. *G* ist eine gewöhnliche Wasserpumpe. Sobald bei *L* W. unter Druck eintritt, wird bei *G* Luft eingesaugt und diese bei *K* in den Kupfercylinder *H* getrieben. Die Luft geht von da weiter durch die Röhre *P* zu der Trockenkammer *Q* u. zu dem Elevator *R, C, B*, das W. steigt in die Röhre *M, N* und tritt bei *N* aus (die Röhren sind der Raumersparnis wegen gebrochen gezeichnet). Der Druck der Luft ist reguliert durch den Druck, mit dem das W. bei *L* eintritt und durch die vertikale Höhe von *N, M*. Soll der Elevator in Gebrauch gesetzt werden, so läfst man bei *L* W. eintreten, bis es bei *N* austritt und öffnet dann *F* ein wenig. Man läfst nun die Sprengelpumpe angehen. Sobald sich hinreichend Quecksilber zum Überfliefsen angesammelt hat, wird es durch die komprimierte Luft nach *A* gehoben, da die Summe der kleinen Säulen wie *S, T* etc. geringer ist, als die Länge der Säule *R, D*. (PMg. [5.] **34**. 115—17. Juli.) SACHSSE.

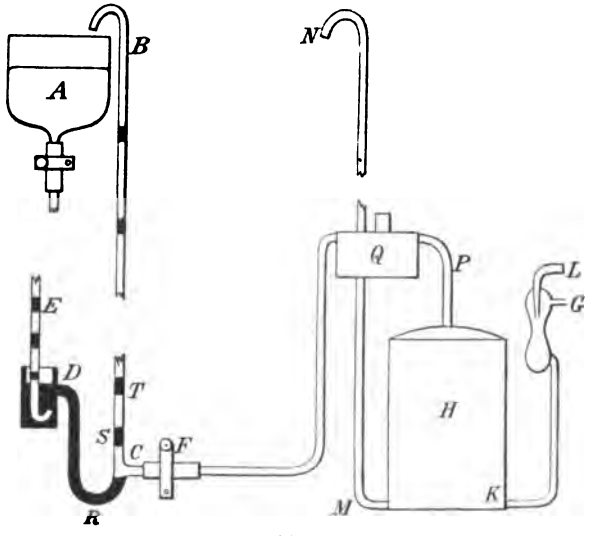


Fig. 33.

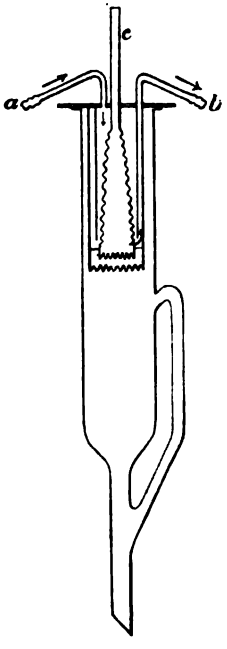


Fig. 34.

Ed. Donath, *Metallener Innenrückfluſskühler*. (Fig. 34.) Der nach dem Prinzip des SOXHLET'schen Extraktionsapparates eingerichtete Glascylinder ist oben glatt abgeschliffen, u. der ganz aus Metall bestehende Rückfluſskühler besitzt einen oberen sorgfältig abgeschliffenen Metallring. Der Kühler wird zum Gebrauch einfach in das Glasrohr eingehängt, ohne daſs weitere Verbb. nötig sind. Der Kühler besteht aus zwei hohlen, ineinander steckenden Cylindern aus dünnem Messingblech; in seiner Mitte befindet sich der aus gewelltem Blech hergestellte Dephlegmationsconus, welcher in das enge Metallrohr *c* ausgeht. Das Kühlwasser tritt durch *a* in den inneren Cylinder ein und durch *b* aus dem zwischen beiden Cylindern befindlichen Ring aus.

Die Dämpfe der extrahierenden Fl. verdichten sich im Conus und an der äufseren Wand des Kühlers zwischen diesem und dem Extraktionsapparat u. die kondensierte Fl. fliefst an den Zacken der Metallhülsen herab, die in den inneren Conus hereingesteckt, resp. über den äufseren Cylinder geschoben werden. Es wird dadurch bewirkt, dafs das kondensierte Extraktionsmittel nicht nur in der Mitte auf die zu extrahierende Substanz zurückfliefst, sondern dieselbe ganz durchfeuchtet. Der Metallkühler wird von PAUL BÖHME in Brünn, Antonsgasse, geliefert. (ZAng. 1892. 355—56. Brünn. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Hinrichs, *Mechanische Berechnung der Siedepunkte und substituierter Verbindungen.* In Fortsetzung seiner früheren Spekulationen (S. 147) gelangt Vf. zu dem Satze: der Zuwachs, welchen der K. eines normalen Paraffins infolge endständiger Substitution erfährt, ist proportional der Summe der reduzierten Momente des eingeführten Radikals und umgekehrt proportional der Zahl der C-Atome. (Cr. **114**. 1272—74. [30/5.*].) NERNST.

G. Hinrichs, *Mechanische Berechnung der Siedepunkte der Alkohole und Säuren.* Soweit Ref. den Sinn der Notiz verstehen konnte, enthält sie einige Belegzahlen für die Anwendbarkeit der früher (s. oben) abgeleiteten Formeln, welche die durch Übergang eines normalen A. in die entsprechende Säure hervorgerufene Siedepunktsänderung betreffen. (Cr. **114**. 1367—70.) NERNST.

Eugen Lellmann, *Über die Affinitätsgröfsen der Säuren.* (1. Abhandlung.) Analog der Bestimmung der relativen Affinitätsgröfsen von Basen mit Hülfe organischer Farbstoffe lassen sich auch die Afinitätsgröfsen der Säuren ermitteln. Als Vergleichssäure, welche die Bedingungen erfüllen mufste, dafs sie in freiem Zustande und als Salz völlig verschiedene Farbentöne besitzt, dient das aus der m-Anthrachinonsulfosäure beim Erhitzen mit Natronlauge entstehende *m-Oxanthrachinon*. Ein Milligrammäquivalent (0,224 g) dieser Verb. im Liter gelöst, ist eine sehr hellgelbe Fl., welche gewisse grüne Lichtstrahlen fast völlig durchläfst, während die Salze intensiv braunrot gefärbt sind und im Grün starke Absorption zeigen. Die Unterss. wurden wegen der Unlöslichkeit des Oxyanthrachinons in W. in ca. 50%ig. A. ausgeführt. Durchgängig wurde bei Einw. eines Salzes einer Säure auf das Oxyanthrachinon das GULDBERG-WAAGE'sche Gesetz für gültig gefunden, indem der Gleichgewichtszustand in allen untersuchten Konzentrationen denselben Wert:

$$\sqrt{\frac{(\text{Salz der Säure}) \times (\text{Oxyanthrachinon})}{(\text{Oxyanthrachinonsalz}) \times (\text{Säure})}} = \text{Konst.},$$

gab. Elektrolytische Dissociationen wurden hierbei nicht beobachtet. Die Methode gestattet, durch einfache chemische Rk. die von der Verdünnung unabhängigen chemischen Wirkungskoeffizienten einer gröfseren Zahl von Säuren festzustellen und dieselben mit den von OSTWALD auf elektrischem Wege ermittelten Worten zu vergleichen. Hierbei ergiebt sich, dafs die vom Verf. bestimmten Affinitätskonstanten in einfacherer und unmittelbarerer Weise die Abhängigkeit des chemischen Umsatzes von der Natur der Stoffe darstellen, als dieses die Dissociationskonstanten thun. In gleichen Konzentrationen ergab sich indessen in mehreren Fällen eine angenäherte direkte Proportionalität des Dissociatonsgrades mit der chemischen Wirkung, jedoch sind diese Dissociationsgrade mit der Konzentration der Lagg. sehr veränderlich, so dafs sie nicht gestatten, die relativen Affinitäten zweier Säuren durch eine einzige Zahl anzugeben. Da nach der Dissociationshypothese das Verhältnis der Dissociations-

grade zweier Säuren bei steigender Verdünnung sich immer mehr dem Werte 1 nähern, und ferner die relativen Affinitätsgröfsen sehr von der Natur des Lösungsmittels abhängen können, so darf den bisher ermittelten Affinitätszahlen eine allgemeinere Bedeutung bis auf weiteres nicht zugeschrieben werden. (A. **270**. 204 bis 208. 4/6. Tübingen. Chem. Univ.-Lab. WACHTER.

Arthur A. Noyes, *Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittels Löslichkeitsversuchen.* Bei der Prüfung der von NERNST (**89**. II. 677) gegebenen Theorie über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen, welche auf der Hypothese der elektrolytischen Dissociation und dem Gesetze der chemischen Massenwirkung beruht, war Vf. (**90**. II. 866) auf gewisse kleine Abweichungen gestofsen, die stets nach derselben Seite lagen und demgemäfs nicht von Versuchsfehlern herrühren konnten. Vf. vermutete bereits früher, dafs die Abweichungen nicht in einer Ungenauigkeit der Theorie, sondern vielmehr darin ihren Grund finden, dafs die Methode, den Dissociationszustand eines Elektrolyten aus dem Leitungsvermögen zu bestimmen, nicht ganz genaue Werte liefert.

Um zunächst das Versuchsmaterial zu erweitern, wurde eine Anzahl Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, wobei sich beistehend abgebildeter Apparat (Fig. 35) gut bewährte. In einem Thermostaten OSTWALD'scher Konstruktion ist eine horizontale Messingaxe angebracht, an welcher acht Flaschen gleichzeitig befestigt werden können und die durch einen elektromagnetischen Motor in beständiger Rotation gehalten werden konnte (s. Fig. 35). Die Zahl der Umdrehungen in der Minute betrug 20; das so erzeugte Herumschütteln der Lösungen genügte, um die feineren Partikel des festen Salzes in Suspension zu erhalten u. den Sättigungszustand in einigen Stunden herzustellen. Hierauf wurden die Flaschen aufrecht in den Thermostaten gestellt u. nach dem Absitzen des festen Salzes 50 ccm zur Analyse herauspipettiert.

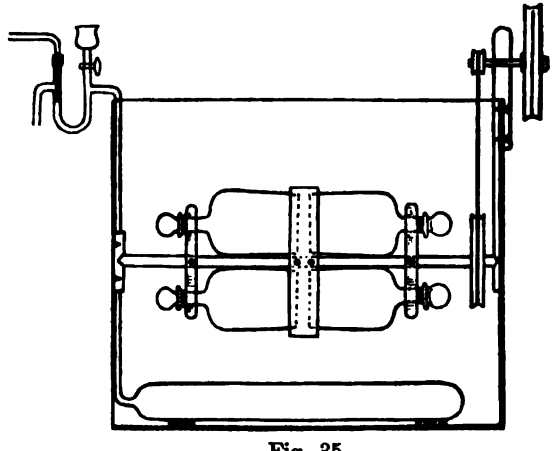


Fig. 35.

Zunächst ergab sich, dafs die Löslichkeit des Thalliumchlorürs durch Zusatz äquivalenter Mengen KCl, NaCl und NH_4Cl in gleicher Weise, durch Zusatz von HCl ein wenig stärker heruntergedrückt wird; erstere Substanzen sind demgemäfs gleich stark, letztere in ein wenig höherem Grade dissociiert. Berechnet man aus der Beeinflussung der Löslichkeit den Dissociationszustand, so ergeben sich folgende Werte (s. Tabelle auf folg. Seite).

Dafür, dafs die aus der Löslichkeitsbeeinflussung abgeleiteten Werte des Dissociationsgrades die zuverlässigeren sind, spricht in hohem Grade der Umstand, dafs die aus jenen berechneten Werte der Dissociationskonstante viel weniger von der Konz. abhängig sind als die aus dem Leitungsvermögen sich ergebenden.

Aus der Löslichkeit von Thalliumchlorür in Lgg. beistehender Konzentration von $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, ergeben sich folgende, merkwür-

Konz.	Dissociation von KCl aus		Dissociationskonstante aus	
	Löslichkeit	Leitungsvermögen	Löslichkeit	Leitungsvermögen
0,016	93,8 %	93,3 %	4,4	4,8
0,03	88,7 „	91,0 „	4,7	3,6
0,05	84,3 „	99,1 „	4,4	2,8
0,1	74,8 „	86,1 „	4,5	1,9
0,2	65,2 „	82,8 „	4,1	1,3
	Dissociation von HCl			
0,03	89,1 %	95,7 %	4,6	1,6
0,05	85,4 „	94,6 „	4,0	1,2
0,1	78,1 „	92,1 „	3,6	0,9
0,2	73,2 „	89,9 „	2,5	0,6

diger Weise für alle diese Salze übereinstimmende Werte des Dissociationsgrades:

Konzentration	Dissociationsgrad
0,0344	82,2 %
0,0567	77,6 „
0,1045	69,4 „
0,2030	61,5 „

Die Werte sind so berechnet, als ob die Salze nach dem Schema:

$$CaCl_2 = \overset{++}{Ca} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

zerfielen; es scheint aber zweifellos, daſs gleichzeitig eine Dissociation nach dem Schema:

$$CaCl_2 = \overset{+}{CaCl} + \overset{-}{Cl}$$

vor sich geht. $CdCl_2$ ist im Gegensatz zu obigen Salzen viel weniger dissociiert. Eine schöne Bestätigung erfuhren die obigen Resultate durch die Beobachtung, daſs die verschiedenen Chloride auf die Löslichkeit von $PbCl_2$ mit gleicher relativer Erniedrigung einwirken, daſs also auch hier, wo es sich um lauter ternäre Elektrolyte handelt, die Gesetze der Massenwirkung anwendbar sind. (ZP. 9. 603—32. 7/6.)

NERNST.

W. Ostwald, *Studien zur Energetik.* Die Bemühungen der Forschung, die gesamte Physik u. Chemie rein mechanisch zu behandeln, haben bisher des rechten Erfolges ermangelt; Vf. erblickt die Ursache darin, daſs eine methodische Bildung u. Verknüpfung der allgemeinen Begriffe in den übrigen Zweigen der Physik bisher nicht bis zum gleichen Grade gelungen sei wie in der Mechanik, u. weist seinerseits auf die Hoffnungen hin, zu denen eine konsequente Ausbildung der Energielehre berechtigt.

Als leitendes Prinzip wird folgender Satz hingestellt: „damit ein beliebige Energieformen enthaltendes Gebilde sich im Gleichgewichte befindet, ist notwendig und hinreichend, daſs bei jeder mit den Bedingungen des Gebildes verträglichen Verschiebung desselben die Summe der entstehenden und verschwindenden Energiemengen gleich Null ist“. In späteren Abhandlungen sollen Beispiele und Belege für obigen Satz erbracht werden. (Vergl. übrigens dazu **88**. 395. D. Ref.)

Vom Standpunkte der Energetik aus empfiehlt es sich, anstatt der Masse in das sogenannte absolute Maſssystem neben Zeit u. Länge die Energie einzuführen; denn die Energie ist, wie Vf. ausführt, nicht nur ebenbürtig der Materie an die Seite zu stellen, sondern es ist letztere sogar nichts als ein „Komplex der Energiefaktoren, welche die Eigenschaft besitzen, untereinander proportional zu sein"; Masse ist die Kapazität für kinetische, Schwere die Intensität für Raumenergie, Volum die Kapazität für Volumenergie etc., kurz, die Grundeigenschaften der Materie stellen sich als Faktoren der Energie heraus. Ein Eingehen auf die Vorteile, welche sich durch Einführung dieses neuen Maſssystems ergeben würden, muſs jedoch hier als zu sehr dem Gebiete der reinen Physik angehörig unterbleiben. (ZP. **9**. 563—578. 7/6.)
NERNST.

Physiologische Chemie.

G. Bertrand, *Zusammensetzung des Pflanzengewebes.* Vf. zog fein zerkleinertes Haferstroh, nach Erschöpfung desselben mit h. W. und A. mit 2%iger Natronlauge aus. Aus der gelbgefärbten Lg. fällt durch Zusatz von A. Holzgummi, das *Xylan* von ALLEN und TOLLENS. Die alkal. Lg., aus der das Xylan abgeschieden ist, enthält noch eine zweite Substanz, zu deren Gewinnung man mit Schwefelsäure sättigt, dann im Vakuum bei gelinder Wärme beinahe zur Trockne bringt und den Rückstand zur Entfernung des Sulfats mit W. behandelt. Den Rest zieht man mit 80%igen A. aus, filtriert und gieſst die alkoh. Fl. in W. Hierbei scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das Vf. *Lignin* nennt. Der in der Natronlauge unl. Rest des Strohes ist ein Gemisch von *Cellulose* und Vasculose. Zur Trennung aller dieser Substanzen kann man auch Kupferoxydammoniak anwenden, das die Vasculose ungelöst läſst. Die Fl. sättigt man mit HCl u. fällt dadurch Cellulose u. Lignin, aus der sauren Fl. fällt man endlich Xylan durch A. Cellulose und Lignin trennt man mit Ammoniak, welches das Lignin l. Andere verholzte Gewebe gaben dieselben Produkte. (Cr. **114**. 1492—94. [20/6.*].)
SACHSSE.

W. Detmer, *Die intramolekulare Atmung der Pflanzen.* Nachdem CLAUSEN (**91**. I. 90) die Abhängigkeit der normalen Atmung von der Temperatur untersucht hat, schien es wünscheswert, auch die Beeinflussung der intramolekularen Atmung durch verschiedene Wärmegrade zu studieren. Nach den Ergebnissen ist die intramolekulare Atmung ebenso wie die normale Atmung bereits bei einer Temperatur von 0° ziemlich ausgiebig. Die CO_2-Menge, die die Untersuchungsobjekte bei intramolekularer Atmung geben, wächst mit der Temperatur. Der Verlauf der Kurve für die intramolekulare Atmung ist aber ein wesentlich anderer wie derjenige der Kurve für die normale Atmung. Die Temperatur des Zuwachsmaximums (so nennt Vf. diejenige Temperatur, bei der die Atmung mit zunehmender Wärme die erheblichste Steigerung erfährt) liegt für die normale Atmung der Weizenkeimlinge bei 25°, für die Lupinenkeimlinge dagegen bei 30°. Das Zuwachsmaximum für die intramolekulare Atmung der Weizen- und Lupinenkeimlinge ist dagegen bei 40° zu suchen. Das Temperaturoptimum für die intramolekulare Atmung der Weizen- und Lupinenkeimlinge ist ebenso wie dasjenige für die normale Atmung für diese Keimlinge bei 40° erreicht. Das Temperaturmaximum für die Atmung, d. h. diejenige höchste Temperatur, bei der die Pflanzen noch atmen, ohne daſs bereits Zellen zum Absterben gekommen sind, liegt sicher erheblich höher als das Temperaturoptimum. Ein Temperaturmaximum für die intramolekulare Atmung der Weizen- und Lupinenkeimlinge existiert eigentlich nicht, denn nach Überschreitung des Temperaturoptimums (40°) sterben sogleich viele Zellen der Untersuchungsobjekte ab und die CO_2-Produktion sinkt infolge dessen schnell. Die CO_2-Produktion ist stets bei intramolekularer

Atmung der Weizen- und Lupinenkeimlinge geringer als bei normaler Atmung dieser Pflanzen. Das Verhältnis ist aber für verschiedene Temperaturen kein konstantes. (Bot. **10**. 201—5. 25/5.) SACHSSE.

A. B. Griffiths, *Zusammensetzung des Chlorocruorins.* Im Jahre 1838 entdeckte MILNE-EDWARDS im Blute gewisser mariner Gliederwürmer (Sabella) einen grünen Farbstoff, den LANCESTER (1868) für ein respiratorisches Pigment, vergleichbar mit Hämoglobin und Hämocyanin, erklärte und *Chlorocruorin* nannte. Dasselbe besteht in zwei Zuständen als Oxychlorocruorin (mit aktivem O beladen) und als reduziertes Chlorocruorin. Das Absorptionsspektrum des Oxychlorocruorins zeigt zwei Bänder zwischen C und D (618—593) und zwischen D und E (576—554), das reduzierte Chlorocruorin hat nur ein Band zwischen C und D, das weniger scharf begrenzt ist. Die Analysen des Chlorocruorins ergaben:

54,23 C, 6,82 H, 16,16 N, 0,45 Fe, 0,78 S, 21,56 O,

entsprechend der Formel $C_{560}H_{848}N_{148}FeS_2O_{167}$. Bei Behandlung mit Säuren und Alkalien wird Chlorocruorin zerstört und giebt Hämatin. eine Eiweifssubstanz und fette Säuren. Die Analyse der Asche von Sabella ergab:
0,18 Fe_2O_3, 3,42 CaO, 1,22 MgO, 4,03 K_2O, 45,23 Na_2O, 4,56 P_2O_5, 2,10 SO_3, 39,26 Cl. (Cr. **114**. 1277—78. [30/5.*].) SACHSSE.

Lassar-Cohn, *Cholalsäure und einige Derivate derselben.* (Z. **16**. 488—504. 1/6. Königsberg. Lab. für med. Ch. und Pharmakol. — C. **92**. I. 673.) SACHSSE.

Lassar-Cohn, *Vorkommen der Myristinsäure in der Rindergalle.* Nach MYLIUS werden bei Darst. der Cholalsäure der fremden Säuren durch $BaCl_2$ ausgefällt. Aus so allmählich angesammelten Ba-Salzen isolierte Vf. Myristinsäure. Er schätzt ihre Menge in der Rindergalle auf 0,004%. Daneben findet sich Palmitin-, Stearin- und Ölsäure. (B. **25**. 1829—35. 13/6. [30/5.] Königsberg. Pharmakol. Inst.) WAGNER.

Arm. Gautier und **L. Landi**, *Produkte des rückständigen Lebens in den Geweben.* Nachdem Vff. früher (**92**. II. 85) das Ziel und die Methoden ihrer Unters. angegeben haben, ziehen sie nunmehr ihre Schlufsfolgerungen.

a. *Acidität.* Frisches Fleisch bleibt im Eis neutral oder schwach alkal., bei einer Temperatur von +2° bis +25° wird es schwach sauer, ohne dafs Milchsäurebildung wahrnehmbar wäre. Die Säuerung des Muskels hängt von drei Ursachen ab: Bildung einer geringen Menge fetter, flüchtiger Säuren (Buttersäure, Essigsäure), wobei gleichzeitig ein Teil der in Ä. und W. l. Substanzen (Lecithin, Protagon) verschwindet, aus denen Säuren entstehen können. Bildung von Peptonen unter dem Einflusse der eigenen Fermente des Fleisches, die saure Eigenschaften besitzen, und Bildung von Nucleïnen.

b. *Wasser.* Das Wasser verschwindet in dem konservierten Fleische nicht, es nimmt sogar scheinbar etwas zu, was sich aus der Verflüchtigung anderer Stoffe mit dem W. bei 100° erklärt. Es findet also nicht, wie bei der Fäulnis, Aufnahme von W. statt.

c. *Eiweifsstoffe*, und zwar 1. *l. Eiweifsstoffe* u. 2. *Myoglobulin* oder *unl. Myosin.* Die l. *Eiweifsstoffe oder Myoalbumine* verschwinden, teils in dem sie peptonisiert werden, teils indem sie in neue Proteïnsubstanzen übergehen: einen Stoff, der alle Eigenschaften des Caseïns der Milch hat, und Nucleoalbumin. Die Myoglobuline u. das Collagengewebe bleiben unverändert, woraus folgt, dafs das Caseïn aus den l. Eiweifsstoffen hervorgeht, die im Verhältnis mit dieser Bildung verschwinden. Stellt man die Summen der gesamten Eiweifssubstanzen in allen Proben zusammen, so erhält man die folgenden prozentischen Werte:

	Frisches Fleisch	Bei +2° bis +25° aufbewahrtes Fleisch	Bei +2° bis +40° aufbewahrtes Fleisch
Myoalbumin	3,453	1,537	1,465
Caseïn und Nucleoalbumin	0,000	0,248	0,483
Myoglobulin	15,741	15,779	15,545
	19,194	17,564	17,493

Im Mittel sind also 1,666 g Eiweifssubstanzen auf 100 g frisches Fleisch verschwunden, die in basische Substanzen umgewandelt sind.

d. *Leukomaïne.* Für die 1,666 g Eiweifssubstanzen, die verschwunden sind, treten 1,34 g basische Substanzen aller Art auf, die Differenz ist auf die CO_2 zu schieben, die bei der Bildung der basischen Substanzen sich entwickelt hat. Der konservierte Muskel, der, vor Luft und Bakterien geschützt, zu leben fortfährt, reichert sich also beträchtlich an basischen Stoffen an und zwar an denselben Stoffen, die auch im normalen Leben entstehen. Wird also während des Lebens die Oxydation gehindert, die Zirkulation und Atmung verlangsamt, so werden sich dieselben giftigen Basen in den Geweben anhäufen.

e. *Extraktivstoffe, Peptone etc.* Die Gruppe dieser Stoffe hat sich in dem konservierten Fleische im Verhältnis zum frischen nicht wesentlich geändert.

f. *Fette und andere in Äther lösliche Stoffe.* Diese Stoffe vermehren sich in dem vor Luft und Mikroorganismen geschützten Fleische nicht nur nicht, sondern vermindern sich etwas und zwar proportional mit dem Steigen der Temperatur. Von 6,448 % im frischen Fleische haben sich die Fette auf 6,319 % im bei 25° aufbewahrtem Fleische und auf 6,11 % in dem Fleische reduziert, das 11 Tage bei 38 bis 40° aufbewahrt wurde. (Cr. **114**. 1312—17. [7/6.*].) SACHSSE.

O. Loew, *Die physiologischen Funktionen der Calcium- und Magnesiumsalze im Pflanzenorganismus.* Beide Arten von Salzen sind absolut nötig, dienen aber ganz verschiedenen Funktionen. Während Ca-Salze mehr in den Blättern Verwendung finden, folgen die Mg-Salze mehr dem Samen. SCHIMPER sucht den grofsen Nutzen der Ca-Salze ausschliefslich darin, dafs sie die in den Pflanzen häufig entstehende Oxalsäure in den unl. Zustand überführen. Oxalsäure wirkt nach SCHIMPER selbst in der Form der neutralen Salze giftig auf höher stehende Pflanzen, und es ist daher nicht zu bestreiten, dafs hier Ca-Salze Dienste leisten. Übrigens sind neutrale oxalsaure Salze nicht nur giftig für Phanerogamen, wie SCHIMPER fand, sondern auch für Algen, nicht dagegen für niedere Pilze. Eine 2%ige Lsg. von neutralem K-Oxalat bringt binnen 5—10 Minuten den Kern von Spirogyrenzellen zur Kontraktion, worauf das Chlorophyllband angegriffen wird. Freie Oxalsäure wirkt selbst bei sehr bedeutender Verdünnung als ein intensives Gift auf Spirogyrenzellen. Der Unterschied im Verhalten von Pilzen und Algen ist in dieser Beziehung höchst auffallend und läfst vermuten, dafs derselbe durch die Chlorophyllkörner bedingt wird. Die einfachste Erklärung dieser auffallend giftigen Wirkung ist wohl die, dafs die Ca-Verbb. eine wichtige Rolle bei dem Aufbaue jener Organoide spielen. Wird durch das Eindringen des Oxalats das Ca der lebenden Materie entrissen, so ändert sich das Quellungsvermögen und die damit herbeigeführte Strukturstörung bedingt auch die Umlagerung aus den aktiven in den passiven Zustand. Wenn nun eine protoplasmatische Ca-Verb. wesentlich für den Chlorophyllkörper ist, so mufs mit der Zahl dieser Organoïde auch der Ca-Gehalt der Blätter steigen, was die eingangs hervorgehobene Bedeutung der Ca-Salze für die Blätter am einfachsten erklärt und auch mit Ermittlungen über den geringeren Kalkgehalt von Blättern, die an Albinismus leiden, im Einklange steht.

Dafs die Mg-Salze und Ca-Salze sich nicht vertreten können, hängt mit ihren verschiedenen chemischen Qualitäten zusammen. Die Mg-Salze sind viel leichter dissocierbar und MgO als schwächere Base trennt sich viel leichter von einer Säure als CaO. Mg-Salze wirken bei Abwesenheit von Ca-Salzen giftig auf höher- wie niederstehende chlorophyllhaltige Pflanzen. Bei Gegenwart genügender Mengen von Ca-Salzen kommt aber keine Spur dieser Giftwirkung zum Vorschein, und die Mg-Salze entfalten dann lediglich ihre ernährende Thätigkeit, welche, nach Bildung des sekundären Mg-Phosphats, darin besteht, dafs dieses der Träger der Phosphorsäure für Bildung von Nucleïn, Plastin, der Caseïne und des Lecithins ist.

Die Giftwirkungen neutraler Oxalate einerseits, der Mg-Salze andererseits, sowie der Umstand, dafs die schädlichen Wirkungen der Mg-Salze bei Anwesenheit von Ca-Salzen sich gar nicht geltend machen, finden ihre einfachste Deutung, wenn Chlorophyllkörper und Zellkern aus Ca-Verbb. von Nucleïn (und Plastin) aufgebaut sind. Da das Nucleïn einen sauren Charakter besitzt, wird ohnedies die Anwesenheit einer Base im Zellkerne erfordert. Die chlorophyllkörnerführenden Organe müssen die kalkreichsten sein, denn hier wird der Kalk nicht nur im Kerne, sondern auch in den Chlorophyllkörpern fixiert. Andererseits findet man da, wo am meisten Phosphorsäure gebraucht wird, in den Samen, auch die relativ gröfsten Mengen Magnesia. Man mufs folgern, dafs an der Herstellung von Kern und Chloroplasten sowohl Ca- als auch Mg-Salze beteiligt sind, erstere direkt, letztere indirekt, und es ist klar, dafs eine bedeutende relative Verminderung der einen Klasse von Salzen gegenüber der anderen eine normale gesunde Entwickelung der Pflanze beeinträchtigen mufs. Es wird auch verständlich, warum die beiden Klassen von Salzen sich nicht vertreten können, und warum Magnesium in der Pflanze beweglicher ist als Calcium. Niedere Pilze verhalten sich, wahrscheinlich wegen abweichender Beschaffenheit des Zellkernes, verschieden von den grünen Pflanzen. Für sie sind weder Mg-Salze bei Abwesenheit von Ca-Salzen schädlich, noch Oxalate giftig. Der Umstand, dafs Schimmelpilze bei stark saurer Rk. der Nährlsg. Mg-Salze entbehren können, ist dadurch am einfachsten zu erklären, dafs unter diesen Umständen Phosphorsäure auch aus Ca-Phosphat assimiliert werden kann. (Flora 1892. 368—94. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Julius Bernstein, *Sauerstoffzehrung in den Geweben.* Während einige Forscher aus der Gegenwart von reduzierenden Substanzen im Blute schliefsen zu dürfen glaubten, dafs die Oxydationen vornehmlich im Capillarblute erfolgen, dafs der O nicht in die Gewebe dringe, sondern durch reduzierende Prodd. der Gewebe im Blute selbst verzehrt werde, haben PFLÜGER und seine Schüler zu zeigen gesucht, dafs der O des Blutes von der lebenden Substanz der Organe gebunden werde. Vf. schliefst nun aus seinen Verss., dafs die Reduktion des O-Hämoglobins nicht durch reduzierende Substanzen erfolgt, die aus den Geweben in die umgebenden Fll. diffundieren, sondern dafs der O in die Substanz der Organelemente eintritt, um dort assimiliert und zu Oxydationen verwendet zu werden. (VDN. 1891. 148—51. [24/9.*].) SACHSSE.

Chr. Bohr und **V. Henriquez**, *Respiratorischer Gaswechsel.* Das venöse Blut enthält bekanntlich mehr CO_2 u. weniger O als das arterielle Blut. Man hat daraus geschlossen, dafs die Verbrennung sich vollständig in den Geweben des Körpers vollzieht, und dafs die Rolle der Lunge sich darauf beschränkt, die gasförmigen Prodd. zu entwickeln und zu absorbieren. Indes ist dieser Schlufs nicht entscheidend, denn die Thatsachen, die man in den Händen hat, lassen es gleichermafsen möglich erscheinen, dafs nur ein Teil des O in den Geweben verbraucht wird, und dafs nur ein Teil der CO_2 sich da bildet, während der Rest in den Lungen entsteht. Diese letzte Annahme wird durch die Verss. der Vff. insofern bestätigt, als der Gasaustausch, welcher in den Lungen selbst stattfindet, bis zu 68% des ganzen Gasaustauschs beträgt. Die Bildung der CO_2 u. die Absorption von O, die in den Lungen

stattfindet, beruht auf der Anwesenheit von aus den Geweben stammenden Substanzen, die übrigens unbekannt sind, und zu deren Umwandlung die einfache Berührung mit O nicht genügend ist. Die Zirkulation in den Lungen ist vielmehr zu deren Umwandlung erforderlich. (Cr. **114**. 1496—99. [20/6.*].) SACHSSE.

Siegfried Rosenberg, *Der Einfluſs körperlicher Anstrengung auf die Ausnutzung der Nahrung.* Die Frage des Einflusses körperlicher Anstrengung auf die Verdauung ist von verschiedenen Autoren vollkommen entgegengesetzt beantwortet worden. Ein Teil der Diätetiker huldigt noch heute dem alten Grundsatze: Post coenam stabis, seu mille passus meabis; andere halten im Gegensatze dazu körperliche und geistige Ruhe wenigstens nach der Hauptmahlzeit für durchaus erforderlich. Vf. wählte zu seiner Unters. über diese Frage einen Hund, der in der von ZUNTZ und LEHMANN konstruierten Tretmühle nach der Mahlzeit eine bestimmte Arbeit zu leisten hatte. Vergleicht man nun die Resorption der Nahrung während dieser Arbeit mit der Resorption derselben, während das Tier sich in vollkommener Ruhe befand, so ergiebt sich, daſs die vorhandenen Schwankungen in der Resorptionsgröſse äuſserst gering sind und vollkommen innerhalb der Grenzen der physiologischen Schwankungen und der unvermeidlichen Fehler liegen. Man muſs daher zu dem Schlusse kommen, daſs eine während der Magenverdauung geleistete körperliche Arbeit nicht im stande ist, die Resorption gegenüber dem Verhalten in vollkommener Ruhe nach irgend einer Richtung zu beeinflussen. Aus den Unterss. von COHN u. SALVIOLI weiſs man indes, daſs unter dem Einflusse der Arbeit die Magenverdauung verzögert wird. Es war daher die Vorstellung zulässig, daſs in allen diesen Verss. die Verdauung bis nach Beendigung der Arbeit hintangehalten war, und daſs sie im Wesentlichen erst nach derselben während der Ruhe vor sich gegangen sei. Weitere Verss. sollten entscheiden, ob die Resorptionsgröſse sich ändert, wenn die Arbeit in die Zeit der Darmverdauung fällt.

Gelegentlich früherer Unterss. hatte sich Vf. überzeugt, daſs $3^1/_2$—4 Stunden nach der Fütterung die Darmverdauung beim ruhenden Tiere schon im Gange ist. Es wurde daher in den folgenden Verss. so verfahren, daſs der Hund erst $3^1/_2$—4 Stunden nach der Mahlzeit auf das Tretwerk geführt wurde. Es fanden sich indes auch bei der Arbeit während der Darmverdauung keine anderen Werte für die Resorption, als in den Ruheperioden, u. es muſs daher der Schluſs gezogen werden, daſs beim verdauungsgesunden Hunde die Ausnutzung der Nahrung ganz unabhängig davon ist, ob das Tier sich während der Verdauung in Ruhe befindet, oder eine sehr energische Arbeit leistet. Verschiedene Gründe sprechen nach dem Vf. dafür, daſs diese am Hunde gefundenen Resultate auch auf den Menschen übertragbar sind. (PAr. **52**. 401—14. 15/6. Berlin. Tierphysiolog. Lab. d. landwirtsch. Hochschule.) SACHSSE.

T. Araki, *Bildung von Milchsäure und Glykose im Organismus bei Sauerstoffmangel.* 1. *Einwirkung künstlicher Abkühlung.* Bei warmblütigen Tieren werden hierbei die Atemzüge seltener, der Blutdruck sinkt und das Herz bewegt sich langsamer. Man kann nicht zweifeln, daſs auch hier O-Mangel sich einstellt, und infolge dessen abnorme Bestandteile, wie Eiweiſs, Zucker und Milchsäure im Harne ausgeschieden werden. In der That ist es BOEHM gelungen, auf diese Weise bei der Katze Glykosurie zu erzeugen. Vf. hat nun diese Einwirkung künstlicher Abkühlung auf Kaninchen und Hunde genauer untersucht. Das Ergebnis dieser Verss. macht es unzweifelhaft, daſs die Abkühlung O-Mangel verursacht, und die Ausscheidung von Eiweiſs, Zucker und Milchsäure im Harne zur Folge hat. 2. *Wirkung des Veratrins.* Nach Injektionen von Veratrin in Fröschen trat in dem Harne ebenfalls Zucker u. Milchsäure auf. (Z. **16**. 453–59. 1/6. Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

Carl Th. Mörner, *Das Verhalten der Gallus- und Gerbsäure im Organismus.*

Unter diesem Titel macht E. BAUMANN Mitteilung von einigen Druckfehlern, die in seiner Arbeit über den in der Überschrift genannten Gegenstand stehen geblieben sind (vgl. **92.** I. 720) und stellt dieselben nach den Angaben von MÖRNER richtig. (Z. **16.** 589. 1/6.) SACHSSE.

Fr. Nothwang, *Die Folgen der Wasserentziehung.* Die Zuführung trockener Nahrung führte bei Tauben binnen kurzer Zeit den Tod (Dursttod) herbei. Die Organe erlitten dabei eine Austrocknung; die Tiere starben, sobald der Trockengehalt der Organmasse auf 33,47% gestiegen, und das W. auf 66,53% heruntergegangen war. Die Muskeln zeigten immer eine geringere Trockensubstanz, als die Organe, woraus aber nicht etwa zu schliefsen ist, dafs die ersteren eine geringere Konzentration, als diese, ertragen. Der Unterschied liegt darin, dafs die Organmasse, weil sie das Knochensystem mit enthält, einen gröfseren Salzgehalt besitzt. Letzterer ist bei den Dursttieren doppelt so grofs in den Organen, als in den Muskeln. Beim Dursttod findet Zurückhaltung von Zersetzungsprodukten und damit eine Aufspeicherung von fester Substanz statt, die normaliter mit den Exkreten nach aufsen befördert werden. Die dem Dursttode erlegenen Tauben hatten einen Wasserverlust von 22,22% erlitten; ein Wasserverlust über 11% gefährdet schon das Leben. Während der Durstzeit hatten sich die Tiere nicht auf ihrem Eiweifsbestand erhalten, sondern daran und vermutlich auch Fett eingebüfst. (AH. **14.** 272—302. Berlin. Hyg. Institut.) PROSKAUER.

Hugo Schulz, *Die Sauerstoffverbindungen des Arsens unter dem Einflusse des Protoplasmas.* Vf. wendet sich gegen eine Angabe HUSEMANN's auf S. 424 seines vor kurzem erschienenen Handbuchs der Arzneimittellehre, wonach eine Oxydation der arsenigen Säure und ihrer Salze zu Arsensäure nicht erwiesen sein soll. Nach HUSEMANN geht die arsenige Säure in arsenigsaures Natrium über, das als solches resorbiert wird. Die Digestion von Pflanzen und tierischem Protoplasma mit arsensaurem Natron ergab allerdings im Dialysate arsenige Säure. Umgekehrt lieferte, wie Vf. ebenfalls nachweist, die Digestion des gleichen Materials mit arsenigsaurem Natron aber auch Arsensäure. Durch Verss. wurde festgestellt, dafs unter der Einw. des Protoplasmas des Gehirns, Pankreas, der Magenschleimhaut, Leber 4—6% des anfänglich als As_2O_3 vorhandenen Arsens zu arseniger Säure reduziert werden. Der umgekehrte Vorgang, die Oxydation arseniger Säure zu Arsensäure spielt sich weniger lebhaft ab. Nur gegen 2% des in As_2O_3 enthaltenen Arsens wurden zu As_2O_5 oxydiert. Diese chemischen Prozesse erfolgen nicht nur in den noch warmen Leichenteilen, sondern auch im lebenden Tiere. Die von HUSEMANN bezweifelte Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure durch den tierischen Organismus ist somit erwiesen, und der Schlufs liegt nahe, dafs die durch das Arsen innerhalb der Organe hervorgerufene lebhafte Sauerstoffbewegung auch wesentlich zum Zustandekommen der spezifischen Arsenwirkung ist. (Deutsch. Med. Wochenschrift 1892. Nr. 20; ApZ. **7.** 326. 29/6.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

O. Hasse, *Über Antagonismus.* Von dem Antagonismus, unter welchem hier „Antagoismus der Gifte" verstanden werden soll, wird gehandelt in der allgemeinen Pharmakodynamik, einem Zweig der medizinischen Wischenschaften, der zu der allgemeinen Physiologie in engster Beziehung steht. Ist doch die immer wiederkehrende Frage, wie wirken fremde Moleküle oder auch die den Organismen eigenen Substanzen, wenn sie in abnormer Menge vorhanden sind, auf die Organismen eine physiologische Frage, deren Bearbeitung nötig wäre, auch wenn niemals in praxi dergleichen vorkäme. Aus der Einführung von fremden Stoffen oder auf der Vermehrung der nor-

malen, mögen dieselben nun stark giftig oder mehr indifferent gewesen sein, hat die Physiologie viel Belehrung über die verschiedenartigsten Funktionen, animale sowohl wie vegetative geschöpft. Kommen nun zwei wirksame Moleküle gleichzeitig (oder ganz rasch nach einander) in den Organismus, so kann es sich ereignen, daſs jegliche Veränderung desselben ausbleibt. Die beiden Stoffe wären dann Antidota oder Gegengifte im allgemeinsten Sinne des Wortet Gift. Wenn man hierbei absieht von dem Fall, daſs die beiden Substanzen chemisch auf einander wirken, wie eine Säure und eine Base oder wie Kochsalz und Höllenstein, so kann man einen besonderen Fall als Antagonismus unterscheiden, nämlich den, in welchem die beiden Substanzen genau an derselben Stelle des Organismus, aber im entgegengesetzten Sinne, angreifen, die eine erregend, die andere lähmend. Die Schwierigkeiten bei dem Studium des Antagonismus liegen zunächst darin, daſs der Ort der Giftwirkung sich keineswegs immer so genau bestimmen läſst, wie etwa bei dem Curare, dann aber weiter auch noch darin, daſs der Ort bis zu einem gewissen Grade achängt von der Menge des Giftes, indem mit Zunahme der Menge eine Ausbreitung eintritt, wie u. a. bei der Einwirkung des Atropins auf die Iris. So ist denn verständlich, daſs mit Vertiefung der Erkenntnis manche Stoffe nicht mehr als Antagonisten angesehen werden, die früher als solche galten. Aber auch in scheinbar ganz einwurfsfreien Fällen von Antagonismus, wie z. B. bei dem zwischen Atropin und Muskarin wird vielfach das Verhältnis nicht so aufgefaſst, daſs die Wirkungen der beiden Substanzen sich aufheben, wie Plus und Minus zu Null, sondern ein sogenannter einseitiger Antagonismus angenommen. Hiermit soll ausgedrückt werden, daſs zwar eine Erregung aufgehoben werden kann durch den entsprechenden lähmenden Stoff, nicht aber umgekehrt eingetretene Lähmung durch den erregenden Stoff. Also der Antagonismus im ursprünglichen und vollen Sinne des Wortes, jetzt häufig als doppelseitiger Antagonismus dem einseitigen gegenübergestellt, wird von vielen, übrigens keineswegs von allen Forschern geleugnet. Die Versuche und Beobachtungen aber, welche diese Trennung stützen sollen, können bei näherer Betrachtung nicht als beweisend angesehen werden, hauptsächlich weil in denselben die Forderung einer möglichst gleichzeitigen Wirkung der beiden Antagonisten fast niemals erfüllt worden ist. Wenn aber die beiden Substanzen nicht gleichzeitig in den Körper eingeführt werden, so ist es nicht ausgeschlossen, daſs, in freilich einstweilen nicht vollkommen aufzuklärender Weise, der zuerst eingeführte Stoff sich gewissermaſsen festgesetzt hat in dem betreffenden Organ (etwa wie Alkaloide in der Leber oder wie Coffeïn bei Rana temporaria), oder daſs der Lähmung — denn nur um den Fall, daſs die Lähmung die erste Wirkung ist, handelt es sich ja — sekundäre Störungen gefolgt sind.

So muſste es denn als eine lohnende Aufgabe erscheinen, die durch genaue Kenntnis des Ortes ihrer Wirkung als Antagonisten erkannten Substanzen gleichzeitig in den Tierkörper einzuführen, und nun, zunächst bezüglich eines bestimmten Organs, festzustellen, ob und bei welcher Mischung der beiden Substanzen die Wirkung Null eintrete, und ob dieses Mischungsverhältnis ein konstantes, von den absoluten Mengen unabhängiges sei.

Versuche an Tieren, an denen sich auch ganz ohne Eingriffe manche Veränderungen, so besonders die der Pulsfrequenz, verfolgen lassen, stoſsen, weil doch ein Ausprobieren, ein öfteres Wiederholen der Versuche mit wechselnden Mischungen der Antagonisten notwendig ist, naturgemäſs auf groſse Schwierigkeiten der verschiedensten Art, zumal die Einführung eigentlich nur eine intravenöse sein kann. Bessere Resultate würden Experimente mit dem isolierten Herzen versprechen, weil dasselbe sich leicht und rasch mit solchen wechselnden Mischungen füllen läſst. Derartige Versuche sind fast gleichzeitig mit der hier mitzuteilenden Untersuchung von Stokvis gemacht worden, und zwar mit dem Resultate, „daſs es in der That chemische Substanzen giebt, welche in ihrer Wirkung als gegenseitige Antagonisten betrachtet werden

müssen.“ Noch mehr aber war zu erwarten, wenn man statt mit dem Herzen oder einem beliebigen anderen isolierten Organ in der eben besprochenen Weise zu arbeiten, versuchte, die an den Vorgängen in den Organen oder Geweben beteiligten Agentien zu benutzen. Die Berechtigung zu einem solchen Verfahren müfste allerdings erst nachgewiesen werden. Man wird davon ausgehen, dafs die wirksamen (giftigen) Substanzen die normalen Vorgänge nur quantitativ verändern, entweder beschleunigen (Erregung) oder verlangsamen (Lähmung). Weiter ist es wahrscheinlich, dafs diese Vorgänge, chemische Zersetzungen, veranlafst werden — zum mindesten in ihren Anfängen — durch Agentien fermentartiger Natur (Organfermente). Wird diese Anschauung angenommen, so ist es endlich schon wieder als sicher zu betrachten, dafs durch die wirksamen Stoffe nicht, wie man früher vielfach geglaubt hat, die zu zersetzenden Massen (Substrate) beeinflufst werden, sondern eben jene in neuerer Zeit mehr und mehr in ihrer Bedeutung geschätzten Agentien fermentartiger Natur. Die hierin liegende Erklärung des Wesens der Giftwirkung in bestimmten Fällen (nämlich in erster Linie bei chemisch indifferenten Substanzen, dann aber auch bei chemisch stark eingreifenden Mitteln in sehr geringen Mengen) stützt sich auf die Thatsache, dafs, wenn der Verlauf von enzymatischen Prozessen durch fremde Moleküle geändert wird, nicht die Substrate, sondern die Enzyme selbst beeinflufst, in ihrer Thätigkeit gefördert oder gehemmt werden. Da nun die Organfermente viel schwerer zu beschaffen sind, als die Drüsenfermente oder Enzyme, schien es schliefslich am besten, mit den letzteren zu arbeiten. Wenn dann ein solcher enzymatischer Prozefs bei gleichzeitigem Zusatze von zwei in entgegengesetztem Sinne wirkenden Stoffen unverändert blieb, oder wenn auch nur das hierbei erhaltene, in Zahlen ausdrückbare Resultat gleich gefunden wurde, dem arithmetischen Mittel aus der Summe der Werte in zwei Einzelversuchen (natürlich Gleichheit von Menge und Zeit vorausgesetzt), so war an einem Antagonismus im Sinne von Plus und Minus nicht zu zweifeln.

Hans Baum, prakt. Arzt in Trier, hat im Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie in Rostock nach dieser Richtung hin Versuche angestellt mit Invertin als Enzym und Rohrzucker als Substrat und unter dem Zusatz von Chlorkalium und Chlorammonium in einer und von Chinin und Curare in einer zweiten Versuchsreihe. Chlorkalium und Chinin waren aus früheren Arbeiten als die Invertierung des Rohrzuckers hemmende, Chlorammonium und Curare als dieselbe beschleunigende Substanzen bekannt.

Aus der in diesen Tagen als Inauguraldissertation „Zur Lehre vom Antagonismus“ publizierten Arbeit Baum's, auf welche bezüglich der Anordnung der Versuche sowie alles näheren verwiesen werden mufs, seien nur wenige Daten hier mitgeteilt.

1. In Versuch VII, 5 wurde in einer Invertinrohrzuckerlösung mit 3% KCl und 4,8% NH_4Cl das Reduktionsvermögen von der gleichen Höhe gefunden, wie in der Invertinrohrzuckerlösung ohne jeglichen Zusatz.

2. In Versuch VIII a ergab sich als Reduktionsvermögen:

a. bei 5% KCl	1,6
b. „ 2% NH_4Cl	5,4
c. „ 5% KCl + 2% NH_4Cl	3,6

während das arithmetische Mittel aus a und b beträgt 3,5.

3. In Versuch XII b betrug das Reduktionsvermögen:

a. bei 0,1% Curare	10,5
b. „ 0,06% Chinin	0,8
c. „ 0,1% Cur. + 0,06% Chin.	5,3

während das arithmetische Mittel aus a und c sich auf 5,6 berechnet.

Mit vollkommener Sicherheit ist somit ein Antagonismus im Sinne von Plus und Minus für Enzyme festgestellt worden und wird sich zweifellos auch im lebenden Tier bei richtiger Anstellung der Versuche (Gleichzeitigkeit der Einführung beider Stoffe) ebenso zeigen lassen, wie er von STOKVIS für isolierte Organe bereits nachgewiesen worden ist.

Auf einen Punkt ist dabei noch aufmerksam zu machen: ein bestimmtes Mengenverhältnis der beiden Antagonisten zu einander, bei welchem der Erfolg Null eintritt, läfst sich nicht angeben. Es ändert sich dieses Verhältnis, wie in der Dissertation von BAUM des näheren auseinandergesetzt wird, einerseits mit der Versuchsdauer und andererseits bei gleicher Versuchsdauer mit der absoluten Menge der angewendeten Substanzen, — ein Resultat, das übrigens bis zu einem gewissen Grade vorauszusehen war, und auch ganz ähnlich von STOKVITS für isolierte Organe (Herz) erhalten worden ist. Sehr viel komplizierter wird alles in den Organismen selbst. da hier zu der Abhänigkeit der Giftwirkung von Gröfse der Dosis und Dauer der Wirkung als drittes noch hinzukommt, dafs die Stoffe an dem Ort ihrer Wirkung nicht dauernd bleiben. —

Es ist die Untersuchung über den Antagonismus vollständig in die Physiologie der Enzyme hinübergespielt worden, indem die Eigenschaft der Enzyme ganz wie Organe oder Organismen in ihrer Thätigkeit durch die verschiedenartigsten Substanzen beeinflufst, gehemmt oder gefördert zu werden zum Austrag der Differenzen benutzt worden ist. Diese Eigenschaft der Enzyme ist vielleicht von weit allgemeinerer Bedeutung, als man anfänglich vermuten konnte. So ist es, um nur ein Beispiel herauszugreifen, wahrscheinlich, dafs die „hochkomplizierten Eiweifskörper", an welche H. BUCHNER die in letzter Zeit so viel besprochene keimtötende Wirkung des Blutserums gebunden denkt, Enzyme sind. BUCHNER teilt von diesen Eiweifskörpern, welche er Alexine (Schutzstoffe) nennt, in der neuesten Nummer (4) des Physiologischen Centralblattes vom 21. Mai d. J. mit, dafs die keimtötende Wirkung bei Verdünnen des Serums mit der 5—10fachen Menge Wassers erlischt, aber in ihrem vollen Umfange wieder hergestellt werden kann durch Zusatz von so viel Chlornatrium, dafs die Flüssigkeit 0,7% Chlornatrium enthält. Diese Thatsache liefse sich so deuten, dafs der Wasserzusatz Globuline zur Ausscheidung gebracht habe. Es könnten dann entweder diese Globuline selbst die gesuchten Alexine sein, was freilich sehr unwahrscheinlich ist, oder sie könnten bei ihrer Ausscheidung die unbekannten Alexaine mit zu Boden gerissen haben. Bei der Wiederauflösung des Niederschlages durch nachträglichen Salzzusatz würden dann jedenfalls die wirksamen Substanzen wieder in Lösung kommen und wirkungsfähig werden. Da nun bekanntlich Fermente durch Niederschläge leicht mitgerissen werden, so spricht die eben erwähnte Erscheinung keinenfalls gegen eine fermentartige Natur der Alexine. Ebenso wenig steht mit dieser in Widerspruch die zerstörende Wirkung, welche die Alexine verschiedener Thiere auf einander ausüben, sowie ihra allgemeine Zerstörbarkeit durch Erwärmen. Indes finden sich bei BUCHNER noch andere Beobachtungen, die sich einzig und allein unter der Annahme, die „hochkomplizierten Eiweifskörper" seien Fermente, verstehen. Diese Beobahhtungen sind: dafs manche Salze (so Magnesiumsulfat) das Chlornatrium zu ersetzen nichr im stande sind und dann ganz besonders, dafs gewisse Salze, nämlich die Ammoniumsalze, die keimtötende Wirkung des Serums steigern.

Nicht unmöglich erscheint es, dafs die Steigerung der keimtötenden Wirkung des Blutserums durch neutrale und an und für sich ziemlich indifferente Salze, welche ähnlich auch schon von FODOR bemerkt worden ist, sich bei Infektionen praktisch verwerten liefse. (Vortr. geh. in d. Naturf.-Ges. zu Rostock; Sep. v. Vf.)

ARENDT.

W. Ebstein und **A. Nicolaier**, *Experimentelle Erzeugung von Harnsteinen.* Vff. haben durch Verfütterung von Oxamid bei mehreren Tierarten Harnsteine zur Ausbildung gebracht. Die gröfste Disposition zur Steinbildung zeigten Hunde und Kaninchen, schwächere Ziegen und Pferde, gar keine Hühner. Der Steinbildung ging eine bald mehr, bald weniger reichliche Ausscheidung von Oxamidsedimenten im Harn voraus, zumeist auch eine spurenweise Albuminurie. In den Nieren und Harnwegen der Versuchstiere finden sich pathologische Veränderungen. (Wiesbaden. 1891; Cm. 1892. 418—19. 4/6.) SACHSSE.

Calmette, *Experimentelle Untersuchung des Giftes von Naja tripudians oder Cobra capella und über ein Verfahren, dieses Gift im Organismus unschädlich zu machen.* Über die eigentliche Natur des Giftes der Brillenschlange ist nichts bekannt. Die Giftdrüse entspricht der Parotis, und deshalb wird eine Analogie des giftigen Sekretes mit dem Parotidenspeichel, der ja auch bei anderen Tieren und selbst beim Menschen nach GAUTIER Substanzen enthält, die wenigstens für Vögel giftig sind, angenommen werden müssen. Die Wirkung eines wss. oder Glycerinauszuges der Giftdrüsen der Naja auf die verschiedenen Säugetiere ist eine ungemein heftige; die Resorption des Giftes bei subkutaner Injektion erfolgt ungemein rasch. Nach dem Tode gerinnt das Blut sehr schnell. Auf der Conjunktiva bewirkt das Gift intensive Entzündung, eine Eigenschaft, welche es beim Erhitzen auf 90° verliert, wobei aber die toxischen Wirkungen intakt bleiben. Von der Trachea aus wirkt das Gift ebenfalls tödlich, während es bei den Einführung in Dickdarm u. Magen unschädlich ist. Das Blut eines vergifteten Tieres ist nicht im stande, selbst in hoher Dosis andere Tiere der gleichen Spezies zu vergiften.

Das Cobragift reagiert neutral, ist in W. und verd. A. l., wird von starkem A. Ä., NH_3 u. Tannin gefällt; dieser Nd. ist in reinem W. wieder l. Durch Ndd. von Calciumphosphat wird es nicht mit niedergerissen; das Gift ist dialysierbar u. wird durch einstündiges Erhitzen auf 90° in der Wirkung vermindert, bei 10 Min. langem Erhitzen auf 98° zerstört. Von Antisepticis wird es nicht, ebensowenig wie von dem als Gegenmittel empfohlenen NH_3 zers. $KMnO_4$ bildet mit dem Gift einen in W. unl. Nd. u. kann deshalb zur lokalen Anwendung an der Bifsstelle empfohlen werden. Der mit $PtCl_4$ aus der Lsg. des Giftes erhaltene Nd. erwies sich ebenfalls als giftig, dagegen nicht giftig war der $AuCl_3$-Nd. Bei Tieren zeigten sich Injektionen beträchtlicher Mengen von (5—10 ccm) $AuCl_3$-Lsg. (1%) als heilend. (AIP. 1892. 160; CBk. **11**. 801—3. 10/6.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Athenstädt und **Redeker**, *Zur Herstellung eines Liquor Aluminii acetici.* Die von GLÜCKSMANN (**92**. I. 951) angegebene Darstellungsmethode des Liquor Aluminii acetici ist umständlich und kostspielig. Auch kann nicht die kleine Menge Gips allein das Gelatinieren des Liquor veranlassen; hierfür müssen andere Umstände (ungenügender Gehalt an Essigsäure und Ggw. gröfserer Mengen einiger Salze, z. B. Glaubersalz) in Betracht gezogen werden. Letzteres Salz beeinflufste in Verdünnungen bis zu 1% das $7^1/_2$—8%ige Präparat in keiner Weise, in gröfserer Verdünnung wurde wiederholt die Abscheidung eines Teiles der Thonerde in voluminöser Form beobachtet. Wurde das Na_2SO_4 durch Bariumacetat umgesetzt, so liefs sich wieder ein haltbares Präparat erzielen. Hatte sich vorher beim Zusatz eines zweifachen Vol. Spiritus nach einiger Zeit Thonerdehydrat als gelatinöser Nd. abgeschieden, so blieb der Liq. klar. Das Trübewerden des Liquors, herrührend von Abscheidung basischen Aluminiumacetates — dieselbe ist durch Filtrieren nicht zu entfernen —, in Gegenwart von mehr Essigsäure, als zur Bildung des $^2/_3$ Acetats nötig ist, macht den Liquor für seine Verwendung unbrauchbar. Setzt man einem

solchen Präparate noch etwas Essigsäure und Na_2SO_4 hinzu, so scheidet sich bei mäfsiger Wärme die gröfsere Menge des Aluminiumsubacetats in festen Massen ab; man benutzt dieses unl. gewordene Salz zweckmäfsig zur Darst. von neuem Liq. nach folgender Vorschrift: 12 Teile Aluminiumsubacetat werden mit 6 Teilen W. verrieben und mit 25 Teilen W. und 4 Teilen Acid. acet. dil. vermischt; dem Gemische setzt man allmählich 6 Teile H_2SO_4 zu u. verd. nach erfolgter Lsg. mit 60 Teilen h. W. Der klaren u. bei ca. 30° sd. Fl. mische man dann allmählich 6 Teile Calc. carbon. praec. hinzu und entferne den Gips.

Bei der Prüfung des Liquor auf seinen Gehalt an $Al_2(OH)_6$ ist es empfehlenswert, vor dem Zusatze des NH_3 Ammoniumchlorid oder so viel HCl zuzugeben, dafs die Rk. nur noch schwach alkal. ist. (PCH. **33**. 347—48. Hemelingen.) PROSKAUER.

Rockosch, *Darstellung von Aluminium aceticum solutum.* Das in Österreich offizinelle Präparat ist ein Zweidrittelacetat, $Al_2<^{(C_2H_3O_2)_4}_{(HO)_2}$; ein Übelstand desselben ist die Bildung eines basischeren Aluminiumacetats, welches ein Gelatinieren des Präparates hervorruft. Die Ggw. von Natriumsulfat soll die Bildung des basischeren Acetats hervorrufen. Zur Darstellung eines nicht gelatinierenden Präparates l. man gut ausgewaschene, aus 430 g Kalialaun dargestellte Thonerde in 800 g K_2SO_4, fügt 540 g Essigsäure hinzu und dann einen Brei aus 260 g Bariumcarbonat in W. Man läfst 24 Stunden unter öfterem Umrühren an einem kühlen Ort stehen, seiht den Nd. ab, preſst aus und filtriert die Fl., die auf D. 1,044—1,046 verdünnt wird. Die Lsg. mufs auf 100° erwärmt vollkommen gelatinieren; wenn dies nicht eintritt, ist sie zu verdünnt oder zu sauer; nach dem Erkalten mufs sie fast klar und flüssig werden; wenn sie undurchsichtig ist, oder wenn eine pulverige Abscheidung stattfindet, sind basischere Verbb. zugegen. (Vgl. **92**. I. 234 und GLÜCKSMANN, **92**. I. 951.) (ZÖA. 1892. 268; PP. **25**. 605—6.) BODLÄNDER.

A. Stutzer, *Nochmals Denaeyer's Pepton.* Vf. protestiert gegen den Schlufssatz, welchen NIEDERHÄUSSER (**92**. II. 103) in seiner Erwiderung auf die Arbeit des Vfs. (**92**. I. 909) aufgestellt hat, und worin ersterer eine Bestätigung seiner Ansichten über DENAEYER's Pepton seitens des Vfs. erblickt. Er konstatiert die Thatsache, dafs das SCHMITT'sche Laboratorium nunmehr eingestehe, dafs das in Rede stehende Präparat Pepton enthalte. (Nach einer der Redaktion der PCH. zugegangenen Zuschrift des Herrn HEILBRONN, Direktor von DENAEYER's Pepton-Co, wird das Präparat durch Verdauung von Rindfleisch mit Pepsin-Salzsäure hergestellt.) (PCH. **33**. 373—74. 23/6. Bonn.) PROSKAUER.

M. Hauer, *Über das Gelatinieren der Arzneien.* Die Unterss. von BRÄUTIGAM (**91**. II. 489. 549) und von RITSERT (**92**. I. 68. 236) haben bewiesen, dafs das Gelatinieren gewisser Arzneimittel durch Bakterien bewirkt werde. Vf. kann auf Grund eigener Verss. diese Angaben für Abkochungen von Digitalis, Senega, Mandelemulsion u. für verschiedene Säfte bestätigen; er beschreibt nochmals die morphologischen Eigenschaften des von BRÄUTIGAM aus solchen schleimigen Dekokten isolierten Mikrococcus gelatinosus. Die Infektion der Arzneien mit diesem Coccus erfolgt nicht durch die Luft, sondern ist ein von längerer Hand vorbereiteter Prozefs. Verd. man nämlich Reinkulturen in der Weise mit sterilisiertem W., dafs auf 1 ccm 1 Keim kommt u. verdampft damit sterilisierte zuckerhaltige Lsgg., so tritt kein Wachstum ein. Für das Gelatinieren von gröfstem Einfluſs ist die Temperatur. Bei 20° C. liegt das Optimum des Wachstums des Mikroc. gelatin. Daher empfiehlt es sich, die Dekokte kalt aufzubewahren. Den von den Bakterien gebildeten Schleim hält Vf. für gequollene metamorphisierte Cellulose. (PZtg. **37**. 369—70. 11/6. Oberhausen. 3 Wandervers. Bayr. Apoth. in Augsburg.) PROSKAUER.

P. Parmentier, *Konservierung der Mineralwässer.* Werden kohlensäurehaltige Wässer in mit Luft gefüllten Flaschen aufgefangen, so tritt Entweichen von CO_2 u. Oxydation gewisser Bestandteile ein. Vf. macht daher Vorschläge, wie man das W. an der Quelle in mit CO_2 erfüllten Flaschen auffangen soll, um jeder Änderung desselben vorzubeugen. (Cr. **114**. 1363—67. [7/6.*].) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Rammelsberg, *Beurteilung und Wert von Mineralanalysen.* Der Vf. macht in sehr beherzigenswerter Weise darauf aufmerksam, daſs eine richtige Anwendung guter analytischer Methoden allein nicht ausreicht, um bei Mineralanalysen zu richtigen Ergebnissen zu führen, sondern daſs es notwendig ist, das Material mit gröſster Sorgfalt auszuwählen, damit nicht Einschlüsse von fremden Mineralien und Zersetzungserscheinungen durch W., CO_2 und Sauerstoff die Ergebnisse wesentlich beeinflussen. (ZAnorg. **1**. 335—42. 24/6.) BODLÄNDER.

J. W. Retgers, *Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. V. Über den Einfluſs fremder Substanzen in der Lösung auf die Form, die Reinheit und die Gröſse der ausgeschiedenen Krystalle. Mit 2 Figg.* In dieser Fortsetzung seiner Studien über den Isomorphismus (vgl. **90**. I. 568; II. 492. 832 u. **91**. II. 558) giebt der Vf. in den einleitenden Kapiteln allgemeine Betrachtungen über den Einfluſs von Zusetzungen fremder Körper zu den zur Züchtung von Krystallen verwandten Lsgg. unter gleichzeitiger Registrierung der wenig zahlreichen Beobachtungen, die bisher in diesem Sinne gemacht worden sind. Speziell untersucht wurden dann die Alkali-Haloidsalze, deren Lsgg. in ihrem Verhalten gegen sehr verschiedene Beimengungen studiert wurden. Von den zahlreichen Rkk. seien folgende angeführt. Während NaCl aus W. in durch Einschlüsse trüben Würfeln oder in den bekannten Trichtern krystallisiert, bewirkt die Zufügung fremder Substanzen (namentlich starke Säuren und Basen, auch Metallsalze) einen günstigen Einfluſs auf die Reinheit der Krystalle aus, weniger stark ist derselbe auf die Gröſse. Bei KCl lieſs sich weder eine Einw. auf die Reinheit, noch auf die Gröſse der Krystalle durch Zusatz fremder Substanzen konstatieren. KBr und KJ geben schon als reine Lsgg. groſse und klare Krystalle, bei $(NH_4)Cl$ ergiebt Harnstoffzusatz auffallend schöne und groſse Würfel; für $(NH_4)Br$ und $(NH_4)J$ lieſsen sich keine Zusätze auffinden, die einen wesentlichen Einfluſs auf Reinheit und Gröſse der Krystalle ausgeübt hätten. Die Anhängigkeit der Form vom Beisatz fremder Substanzen zur w. Lsg. giebt die folgende kleine Tabelle:

Es krystallisirt:	aus W. in	mit Harnstoff in	mit Cr_2Cl_6 in	mit Fe_2Cl_6 in	mit $PbCl_2$ in
NaCl	Würfel	Oktaeder	Oktaeder	Würfel	Würfel
KCl	Würfel	Kubooktaeder	Würfel	Würfel	Oktaeder
KBr	Würfel	Würfel	Würfel	Würfel	Oktaeder
KJ	Würfel	Würfel	Würfel	Würfel	Oktaeder
$(NH_4)Cl$	Trapezoeder	Würfel	Würfel	Würfel	Trapezoeder
$(HN_4)Br$	Trapezoeder	Würfel	Würfel	Trapezoeder	Würfel
$(NH_4)J$	Würfel	Würfel	Oktaeder	Oktaeder	Oktaeder

Vereinzelte Versuche mit anderen Substanzen ($NaClO_3$, Alaun etc.) ergaben durchaus andere Resultate, so daſs es keine Substanzen giebt, die im allgemeinen die Fähigkeit der Formbeeinflussung haben, auch nicht der bei den Alkalichloriden so wirksame Harnstoff. (ZP. **9**. 267—322.) NIES.

J. W. Retgers, *Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. VI.* (Vgl. das vorausgehende Referat.) *Über Mischungsanomalien.* Die von O. Lehmann 1883 angestellten Versuche hatten gelehrt, dafs Salmiak sich mit chemisch vollkommen abweichenden Substanzen zu mischen vermöge, so dafs die Existenz einer Isomorphie zwischen den mischbaren Körpern keine conditio sine qua non der Mischbarkeit zu sein schien. Der Vf. konstatierte nun zunächst durch Wiederholung der Lehmann'schen Versuche, dafs es sich beispielsweise bei dem Zusammenkrystallisieren von Salmiak mit Eisenchlorid um eine wahre Mischung, nicht etwa um mikroskopische Einschlüsse des färbenden Salzes im Salmiak handle, dafs aber bei dieser Mischung auch optische Anomalien, auffallend starke Doppelbrechung der Würfelsektoren, beobachtet werden. Durch Ausdehnung der Versuche zeigt er, dafs es sich um eine ganz exceptionelle Eigenschaft des Salmiaks handelt, der sich mit den verschiedensten Körpern, wie Sesquichloriden und Bichloriden, mischen kann, während ihm chemisch nahe verwandte Körper, wie $(NH_4)Br$ und $(NH_4)J$, diese Fähigkeit nicht besitzen. Er hält diese „Mischungsanomalien", die auf einer ganz abweichenden Struktur des Salmiaks beruhen müssen, nicht für geeignet, die sonst allgemein geltenden Gesetze der Mischbarkeit nur isomorpher Körper umzustofsen, ebenso, wie die „optischen Anomalien doch wohl nicht im stande sind, die gut bewährten Regeln der Übereinstimmung der optischen und geometrischen Eigenschaften der Krystalle zu stürzen". — *Zur Stellung des Tellurs im periodischen System.* Der Vf. hatte aus dem Fehlen einer Isomorphie zwischen den Telluraten mit den Sulfaten, Selenaten etc. geschlossen (vgl. **91**. II. 558), dafs die Verwandtschaft des Tellurs mit dem Schwefel geringer sei, als man gewöhnlich anzunehmen geneigt ist, ja dafs möglicherweise das Tellur als vierwertig den Platinmetallen zuzurechnen sei. Dagegen hatte nun Muthmann (vgl. **91**. II. 913) Bedenken geäufsert, die wiederum Retgers zu entkräften sucht. Wenn Muthmann die Ähnlichkeit der Tellurkrystalle mit denen der metallischen Modifikation des Selens anführt, so macht Retgers darauf aufmerksam, dafs das hexagonale System, und zwar jene Ausbildung würfelähnlicher Rhomboeder, überhaupt sehr häufig auftrete, namentlich auch bei mehreren Elementen. Wenn ferner Muthmann auf den Selengehalt des natürlichen Tellurs hinweist, so betrachtet Retgers denselben nach Analogie sonstiger nahe liegender Beispiele (C, P, Si in Fe, As, S und Te in Bi) als mechanische Beimengung. (ZP. **9**. 385—404. 13/5.) Nies.

A. Duboin, *Künstliche Darstellung des Leucits.* Man bringt Fluorwasserstofffluorkalium zum Schmelzen. Sobald das durch die Zers. dieses Salzes entstehende Fluorkalium ruhig fliefst, wirft man Thonerde in die Schmelze, die unangegriffen zu bleiben scheint, dann Kieselsäure in kleinen Mengen, bis alle Thonerde aufgelöst ist. Nach langsamem Erkalten wird die M. mit W. aufgenommen, wobei Leucitkrystalle zurückbleiben, die wegen ihrer Gröfse bemerkenswert sind. Man kann die Auflösung der Thonerde auch bewirken, indem man die Kieselsäure bei dem vorigen Versuche durch Fluorkieselkalium ersetzt. Die ruhig schm. M. fängt nach Verlauf einer halben Stunde an, Krystalle abzuscheiden, und zwar teils Leucitkrystalle, teils Krystalle eines Aluminiumkaliumfluorids. Wirft man in dieses Aluminiumkaliumfluorid im geschmolzenen Zustande Kieselsäure, so tritt lebhafte Gasentwicklung auf und beim Erkalten erhält man wieder grofse Leucitkrystalle. Die Analyse des künstlichen Leucits ergab mit $K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ sehr gut übereinstimmende Werte. Das Aluminiumkaliumfluorid erwies sich als ein Kaliumkryolith, $3KF.Al_2F_6$. (Cr. **114**. 1361 bis 1363. [7/6.*].) Sachsse.

R. E. Hughes und **F. R. L. Wilson**, *Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Kalkspat.* Das vollständig trockene Gas hat keine Einw., oder dieselbe ist wenigstens so gering, dafs man sie auf Rechnung der geringen Spuren von Feuchtigkeit setzen kann, die trotz aller Sorgfalt noch vorhanden waren. Dasselbe zeigte

sich auch bei Verwendung von Witherit statt des Kalkspates. (PMg. [5.] **34**. 117 bis 120. Juli.) SACHSE.

C. Klein, *Über das Krystallsystem des Apophyllits und den Einfluſs des Druckes und der Wärme auf seine optischen Eigenschaften. Mit 16 Figg.* Voraus geht den eigenen Unterss. eine litterarhistorische Einleitung über die zahlreichen, den Apophyllit behandelnden Arbeiten. Die Resultate der sehr mannigfach angeordneten Experimente lassen sich etwa wie folgt kurz zusammenfassen: während nach den goniometrischen Verhältnissen das quadratische System für den Apophyllit „über allen Zweifel erhaben" ist, zeigen die optischen Unterss. eine Mengung optisch positiver und optisch negativer Substanz, so innig, daſs der Ausdruck „isomorphe Mischung" dem Thatbestand am nächsten kommt. Druck, senkrecht zur Randkante von (111) wirkt in dem Sinne, daſs der gerade vorliegende optische Zustand erhöht wird; das Auftreten der optischen Felderteilung würde demnach erklärbar sein, wenn nur die Annahme einer molekularen Kraft möglich wäre, welche den Druck stabil zu machen im stande wäre. Bei Wärmezufuhr und dem bei 275° eintretenden Verlust von W. verringert sich die negative Komponente, die demnach als die mehr wasserhaltige und weniger beständige aufzufassen ist. Die Teile, aus denen das Mineral im optischen Sinne bestehen, sind als trikline zu deuten, wobei aber der Vf. nicht geneigt ist, an einen Aufbau des Minerals aus Teilen niedrigerer Symmetrie zu glauben, eher an einen späteren Zerfall in solche Teile. (MBerl. **92**. 65—113. 24/3. Berlin.) NIES.

O. Lüdecke, *Über Heintzit und seine Identität mit Hintzeit und Kaliborat. Mit 1 Fig.* Eine Revision seiner eigenen Angaben und derjenigen MILCH's und FEIT's über die genannten Substanzen (vgl. **91**. I. 426) ergiebt dem Vf., daſs die schon früher gemutmaſste Identität sich für die chemischen und krystallographisch-optischen Eigenschaften in aller Schärfe nachweisen läſst. Unter Zurückziehung seiner Borsäurebest. glaubt er den FEIT'schen Analysen den Vorzug geben zu sollen, wobei er aber statt der komplizierteren Formel FEIT's die einfachere $3HB_2.KBO_2.2MgB_4O_7.8H_2O$ annimmt. Dem Datum der ersten Mitteilung nach würde dem Namen „Heintzit" die Priorität zukommen (ZHa. **64**. 423—30. Febr. Halle.) NIES.

A. Schrauf, *Über Metacinnabarit von Idria und dessen Paragenesis.* Die heteromorphe Abart des Zinnobers, der schwarze Metacinnabarit, war bisher in Idria nicht gefunden worden. Zuerst in Kalifornien (besonders auf der Redington Mine Lake County) im Jahre 1870 entdeckt, von MOORE beschrieben, war das Mineral dort recht häufig, jetzt wird es gar nicht mehr angetroffen. — Der Metacinnabarit von Idria ist spröde, H. = 3, schwarz gefärbt, mit einem Stich ins Rötliche. Er bildet nie einzelne Krystalle, sondern halbkugelige, 2—5 mm im Durchmesser haltende Aggregate, die isoliert auftreten oder zu Krusten sich vereinigen. Diese Kugeln besitzen oft einen dichten Kern, sind auch wohl konzentrisch-faserig und an der Oberfläche mit Krystallspitzen besetzt. Fast immer findet man das Mineral auf einer Kruste von Calcit, welche eine Kluft des zinnoberführenden Gesteines bedeckt. V. d. L. verflüchtigt sich das Mineral, ohne zu dekrepitieren, im Vergleich zu Zinnober, etwas leichter wie dieser. D. 7,66 (Zinnober = 8,09), Zus. Hg = 85,62, S = 14,09 (theoretisch: 86,21; 13,79). Der Metacinnabarit krystallisiert tesseral (Zinnober hexagonal-rhomboedrisch) mit dodekaedrischem Habitus der Krystalle und Zwillingsbildung nach dem Oktaeder. Er ist isomorph mit der dodekaedrischen Zinkblende, diese aber geneigt flächig-hemiëdrisch. Vf. gelang es noch nicht, das gleiche für Metacinnabarit festzustellen. Trotz Verschiedenheit in Farbe, D. und Krystallform, also trotz einer unzweifelhaften Dimorphie, bestehen doch Winkelanalogien zwischen dem schwarzen und roten Quecksilbersulfid. Dasselbe gehört zu den enantiotropen Substanzen, welche durch einfache umkehrbare Prozesse ineinander übergeführt werden können. Durch plötzliches Erkalten wird aus dem roten Zinnober die schwarze

Modifikation, die, bei höherer Temperatur gerieben, wieder Zinnober wird. Diese Überführung durch Reiben in einer 30—40° warmen Achatschale war auch beim Metacinnabarit von Idria bis zu einem gewissen Grade zu erreichen. Es ist anzunehmen, daſs letzterer mehr die labile Form des HgS darstellt. Die höhere D. beim Zinnober deutet auf ein höheres Molekulargewicht. Vf. findet für Metacinnabarit 20 HgS, für Zinnober 21 HgS im Molekül und schreibt die Formel $10(Hg_2S_2)$, bez. $7(Hg_3S_3)$. — Das Vorkommen des Metacinnabarits in Idria ist sporadisch u. selten, man findet keine Notitz darüber in früheren Berichten, und so scheint er überhaupt erst in der Neuzeit in den Tiefbauen des Josephrevieres angebrochen zu sein; die gesamte bisher aufgefundene Menge dürfte nicht mehr als 300 g betragen. Es ist also für Idria immer noch ein recht seltenes Erz. — Das Nebengestein der Idrianer Erze besteht aus Komplexen der alpinen Trias, speziell in der Josephigrube sind es einförmige, plattige, teils gestauchte und zerrüttete Kalke und Dolomite, mergelige Schiefer und schieferige Kalksandsteine, welche geologisch als Seiſser-, Campilerschichten, Dolomite und Tuffe des Guttensteiner Horizontes, als Mergelschiefer und Skonzaschichten des Wengener Horizontes gegliedert werden. Die Skonzaschiefer sind dunkelgefärbte, an kohligen Substanzen reiche, mit glänzenden anthracitischen Häuten überzogene Gesteine. Die grünen Eruptivtuffe besitzen einen an Liparit oder sogenannten Hornfelstrachyt erinnernden Habitus, vielleicht wäre sogar an Quarzpropylit zu denken. Das Vorkommen eines solchen sauren Eruptivgesteines, über dessen Lagerungsverhältnisse und Verbreitung bisher bei Idria genauere Unters. noch nicht angestellt sind, deutet eine gewisse Analogie mit den kalifornischen Erzdistrikten an, wo ein solches Eruptivgestein gewissermaſsen Erzbringer ist. — Auf einer Kalkkluft fand sich im Reviere noch der speksteinartige Tuesit, jenes mit Kaolin chemisch übereinstimmende Silikat, welches speckig und schneidbar wie Talk, doch keine MgO enthält.

Für gewisse Erscheinungen der Lagerstätte ist beachtenswert, daſs Sulfate im Grubenbereiche eine gewisse Rolle spielen. Vf. untersuchte das an einer Stelle in der Josephigrube austretende Quellwasser und fand darin vorwiegend Sulfate, dazu Carbonat ($6MgSO_4 : 5CaSO_4 : 1CaCO_3$). Den gleichen chemischen Charakter zeigen die zahlreichen Neubildungen, selten erscheint Eisenvitriol und Baryt. Bittersalzefflorescenzen sind recht häufig. Überdies hat Vf. noch ein neues, Idrizit benanntes Sulfatgemenge untersucht, welches dicht, gelbgrau (H. = 3) in W. unl., in verd. HCl ll., besteht aus:

SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	H_2O		
33,94	8,59	8,70	3,10	4,51	40,80	$= Mg_6Fe(SO_4) + 7aq(Al_5Fe_3)_2,$	$S_3O_9 + 9aq.$

Ferner ist es für die paragenetischen Verhältnisse wichtig, zu wissen, daſs aus frisch abgeschlagenen, zinnoberreichen Gesteinsstücken das Quecksilber in Form von Tröpfchen hervorquillt, ältere Stücke zeigen dies Phänomen nicht. Wahrscheinlich verdankt dieses freie Quecksilber zwei Ursachen seine Entstehung. Wir wissen, daſs beim Fällen von Hg-Lagg. immer etwas metallisches Hg sich mit ausscheidet, es kann also ein Teil des Hg ursprüngliches, sogleich mit dem Zinnober niedergeschlagenes sein, z. Tl. kann es sich auch durch Dissociation desselben gebildet haben. Durch Änderung im Luftdruck und der Temperatur wird das verflüchtigte Quecksilber sich an den Wänden der Grube kondensieren, ein groſser Teil aber wird infolge der Wetterführung fortgeführt. Vf. berechnet diesen Verlust pro Jahr auf 250 kg Hg (Dampftension 0,02 mm. Wetterzuggeschwindigkeit von 1 m in 1 Min.). Endlich wird wohl auch Hg frei bei der Oxydation des Zinnobers. Die Bildung des Zinnobers denkt sich der Vf. durch hydatothermische Vorgänge eingeleitet und mit hydatochemischen beschlossen; Quarz, Pyrit, Calcit, Bitumen u. Baryt sind die Mineralien, die denselben wesentlich begleiten, derselben Association begegnet man in den Lager-

stätten von Nordamerika und zum Teil in jenen von Almaden. Wo Stufen die paragenetischen Verhältnisse erkennen lassen, sieht man, dafs der den Dolomit oder Kalk imprägnierende Zinnober von einer dünnen Calcithaut überzogen ist, auf welcher Metacinnabarit sitzt. Zuweilen findet sich neben älterem Zinnober noch eine jüngere Generation desselben, die halbkugelige Aggregate bildet. Bei genauerer Unters. ergiebt sich nun, dafs diese letzteren nichts anderes als paramorphe Umwandlungsprodukte des Metacinnabarits sind. Wo Baryt vorkommt, scheint er nabezu gleichalterig mit letzterem zu sein. Und so ist der Metacinnabarit eine relativ jugendliche, vergängliche Bildung der Idrianer Lagerstätte. Zwei Möglichkeiten liegen für die Art seiner Ausscheidung vor. Er kann sich aus gediegen Hg oder aus HgS haltenden Lagg. abgeschieden haben. Es wirkte H_2S auf Hg; (schon beim Laboratoriumsverss. überzieht sich dasselbe in H_2S-Atmosphäre sehr bald mit einer schwarzen Haut von HgS, oder es gelangt Zinnober mit den sulfatischen Grubenwässern in Berührung. Diese lösten Zinnober, bei der Reduktion schied sich die schwarze Modifikation aus, warum nicht Zinnober, das scheint aus FLECK's Experiment der künstlichen Darstellung des Zinnobers hervorzugehen, welcher fand, dafs die Bildung von Zinnober aus HgCl, und unterschwefligsaurem Natron bei Gegenwart von freier H_2SO_4 beeinträchtigt wurde. (RWi. **41**. 349—401. [15/4.].) SAUER.

L. **Münzing**, *Über den Aufbau des Periklins aus dem Pfitschthal (Tirol) und seine Stellung im Systeme der Feldspate.* Eine exakte, an zahlreichen orientierten Dünnschliffen ausgeführte optische Untersuchung hat gelehrt, dafs dieses überaus charakteristische Feldspatvorkommen nicht das ist, wofür man es bisher hielt; der Pfitschthaler Periklin, an welchen G. v. RATH die klassischen Darlegungen über das Periklingesetz knüpfte, ist kein Albit, wie man bisher annahm, sondern ein Oligoklas, der allerdings eine beträchtliche chemische Veränderung dadurch erfahren hat, dafs er im Dünnschliffe durch neu eingedrungenen Albit wie maceriert erscheint. Der neugebildete Albit hat sich orientiert zu seinem Substrat abgelagert. Dieses durch optische Untersuchung gewonnene Ergebnis wird durch die chemische Bauschanalyse eines Krystalles bestätigt, welcher folgende Zus. ergab:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O
64,21	22,33	3,02	10,21	0,45.

Es ist also noch eine beträchtliche Menge Kalk, entsprechend nicht zersetztem Oligoklas vorhanden. Die Schiefe der Auslöschung der noch frischen Oligoklaspartien auf 0P und $\infty P\bar{\infty}$ spricht für eine Zus. Alb_5An_1. Im Hinblick auf die Oligoklasnatur dieser Periklinkrystalle ist die grofse Ähnlichkeit in der Formentwickelung mit derjenigen der Oligoklase von Arendal interessant, die gleich wie die Periklinzwillinge aus dem Pfitschthale nach der Axe *b* verzogen sind. Doch ist die Periklingestalt nicht eine nur dem Oligoklas zukommende Form, denn auch typische Albite, nämlich solche aus dem Zillerthal, von Grofsarl, Viesch und St. Gotthard zeigen dieselbe. (MJa. 1891. II. 1—11.) SAUER.

C. A. **Tenne**, *Über den Sigterit (Rammelsberg) und über den Albit von Sigterö bei Brevig.* Der vor nicht langer Zeit als neue Feldspatspezies beschriebene Sigterit von Sigterö bei Brevig (**91**. II. 676) hat sich bei erneuter mikroskopischer Unters. als ein inniges Gemenge von Eläolith und Albit herausgestellt. Auch die seiner Zeit darüber veröffentlichten Analysen lassen sich ungezwungen auf ein Gemenge von etwa $^2/_3$ Eläolith und $^1/_3$ Albit deuten. (MJa. 1891. II. 206—10.) SAUER.

M. **Bauer**, *Der Basalt vom Stempel bei Marburg.* Der durch seine Zeolithe bekannte, über dem Buntsandstein sich erhebende Basaltberg des Stempels bei Marburg, der übrigens intensiven Abbau zufolge als Kuppe gegenwärtig nicht mehr existiert, ist ein z. Tl. recht gut säulig u. abgesonderter, dichter verschiedenerlei

LIBRARY OF THE

Einschlüsse führender Plagioklasbasalt. Die bemerkenswertesten Einschlüsse sind solche von Quarz und Olivinfels, letzterer an einer Stelle der Eruptivmasse als ein viele Kubikmeter messendes Fragment, also von einem Umfange, wie sonst nirgends noch derartige Einschlüsse im Basalte beobachtet wurden.

Eine von W. KÜSTER ausgeführte Bauschanalyse des Basaltes im Stempel ergab die unter 1. angeführten Werte, unter welchen bei Abwesenheit von kalireichen Mineralien (Leucit oder Sanidin) der hohe Kaligehalt auffallen mufs. Derselbe ist demgemäfs nur in der stellenweise reichlich vorhandenen Glasbasis zu vermuten. — Der Feldspat des Basaltes ist ein meist leistenförmiger, teils in winzigsten Mikrolithen, teils in bis 0,4 mm grofsen Krystallen entwickelter Plagioklas, nach optischer Untersuchung und Verhalten zu HCl wahrscheinlich Andesin, der Augit, der gewöhnliche basaltische, in gröfseren Krystallen oft mit grünem, gröfsere Auslöschungsschiefe aufweisenden Kerne von Chromdiopsid, der aber ganz allmählich in die graubraune Masse des gewöhnlichen Augits übergeht. Der Olivin des Basaltes, nie bis zu Mikrolithengröfse herabsinkend, meist in wohlausgebildeten Krystallen, zuweilen in Zwillingen nach $P\breve{\infty}$ (die Orientierung der Schnitte wurde vom Vf. genauestens im konvergenten pol. L. untersucht) enthält zahlreiche Glas- und Schlackeneinschlüsse, welche bei Behandlung mit HCl von dem gel. Olivin übrig bleiben, ferner Magnetit- und Pikotitkrystalle. Magnetit ist in der Basaltmasse reichlich, auch etwas Ilmenit vorhanden. Glasbasis mehr oder minder hervortretend, teils farblos, teils durch winzigste Körnchen braun gefärbt, in HCl leicht zers., kleidet auch Hohlräume aus oder kammert dieselben geradezu, dafs lithophysenartige Hohlraumbildungen entstehen. Glas, Mikrolithe von Augit und Feldspat bilden die Grundmasse, in welcher gröfsere Augite und Olivine und weniger hervortretende Feldspäte liegen. Fleckenweise, und zwar auf eine Erstreckung von 0,3 m, kann das Glas über die anderen Bestandteile vorwiegen, die Plagioklase sind in solchen Partien gröfser als gewöhnlich, Augite sind klein und Olivin fehlt fast vollständig. In diesen Teilen ist die Struktur des Gesteines porös durch zahlreiche Hohlräume, welche nach ihrer ganzen Gestaltung darauf hindeuten, dafs sie nicht erst durch Verwitterung, sondern bereits in der noch nicht vollkommen verfestigten Gesteinsmasse entstanden sind. — Die Unters. der Olivinfelseinschlüsse lieferte interessante Ergebnisse. Die Olivinfelsmasse besteht aus Olivin, Chromdiopsid, Bronzit und Pikotit, ist z. Tl. stark verwittert, läfst sich dann zwischen den Fingern zerreiben, und liefert beim Abschlämmen ein grünlichgelbes bis braunes, in HCl ll. Verwitterungsprodukt, dessen Zus. von DENNER ermittelt wurde (2). Der vorwiegende Bestandteil, der hellgelblichgrüne Olivin mit D. 3,289 und einer von FRIEDHEIM ermittelten Zus. unter (3) tritt in 2—3 mm grofsen, fast stets unregelmäfsig begrenzten Körnern auf, ist nur ausnahmsweise auch von Krystallflächen begrenzt und vor allem charakterisiert durch zahlreiche, flächen- oder zonenartig angeordnete Hohlräume, die mit Flüssigkeit erfüllt sind, und oft eine tanzende Libelle aufweisen. Obschon auch die Olivinkrystalle des Basaltes hier u. da Flüssigkeitseinschlüsse bergen, so sind sie doch hier selten, immer klein rundlich, nicht lang schlauchförmig und vor allem nicht so häufig. Dieser Unterschied trennt auf's schärfste diese Olivine aus dem Basalte von jenem aus den Olivinfelsmassen. Auch Glas- und Schlackeneinschlüsse sind in letzteren häufig. — Der Bronzit zeigt einmal die Beschaffenheit des typischen Bronzites, ist grünlichbraun bis olivgrün mit metallischem Schimmer auf der Hauptspaltungsfläche (D. 3,241, H. 5,5—6), besitzt nach KÖHLER die Zus. 4 und ist nur spärlich in bis 1 cm grofsen Körnern vorhanden, dann noch u. häufiger in schön durchsichtigen, muschlig brechenden nur 3 mm grofsen, olivgrünen Körnern ausgebildet (D. 3,289; H. 5,5—6), welche nach R. BRAUNS eine Zus. wie 5 zeigen. Auch die Bronzite führen wie Olivin zahlreiche Glas- und Flüssigkeitseinschlüsse. Der Chromdiopsid mit Schiefe der Auslöschung bis zu 42° ist besonders reich an Glas- u. Schlackeneinschlüssen, ärmer an solchen mit Flüssig-

keit, D. 3,289; H. 5,5—6, Zus. unter 6 (nach FRIEDHEIM). Der Pikotit bildet bis 1 mm grofse, z. Tl. braun durchsichtig werdende Körner, die nach FRIEDHEIM die Zus. 7 besitzen, sich also durch aufsergewöhnlich hohen Chromgehalt auszeichnen.

Was die Herkunft dieser Olivinfelseinschlüsse betrifft, so wäre zu berücksichtigen, ob dieselben von einem präexistierenden Olivinfels (Lherzolith) oder dem Basaltmagma selbst abstammen. Einzelne Petrographen halten diese auch noch in vielen anderen Basalten vorkommenden Olivinknollen für wirklich fremde Einschlüsse, andere, wie ROSENBUSCH, für in der Tiefe erstarrte Teile des Magmas. Vf. hat zum Vergleiche viele Lherzolithe, d. h. unabhängig von den Basalten vorkommende Olivinfelse, untersucht und gefunden, dafs zwischen ihnen und diesen Olivinfelsknollen Unterschiede insofern bestehen, als die Olivine in letzteren durchweg reicher an Flüssigkeitseinschlüssen sind, als in ersteren. Alle sonstigen Erscheinungen aber, welche echte fremde, in ein Eruptivmagma gelangte Einschlüsse zeigen, wie scharfeckige Begrenzung, Korrosion, Durchtrümerung durch Basaltadern bedingen keine Unterschiede gegen eine früher gebildete Tiefenfacies des Basaltes, die bei der Effusion in einzelne Fragmente aufgelöst genau in gleicher Weise beeinflufst werden mufs, wie ein völlig fremdes Gestein, welches eingeschlossen wird. Die Häufigkeit der Flüssigkeitseinschlüsse aber in den Olivinknollen liefert einen deutlichen Hinweis dafür, dafs wir es mit einer Tiefenform zu thun haben. (Wie auch z. B. der Granit dem Quarzporphyr gegenüber reich an Flüssigkeitseinschlüssen ist.)

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Cr_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	46,14	1,07	13,10	10,56		Sp.	Sp.	12,55	9,97	2,02	2,61	1,02
2.	48,15	—	1,78	18,25	—	—	—	9,28	1,62	—	—	20,48
3.	40,68	—	CuO = 0,08		9,19	NiO = 0,50		49,58	0,02	—	—	—
4.	57,19	—	0,70	—	7,46	Sp.	0,35	32,67	1,30	—	—	0,63
5.	55,45	—	4,66	—	6,47	Sp.	Sp.	32,97	1,07	—	—	—
6.	52,95	—	5,19	—	2,31	2,43	—	18,01	19,11	—	—	—
7.	—	—	39,91	—	26,64	30,33	—	3,12	—	—	—	—

Zu 1. überdies P_2O_5 = 1,46, CO_2 und BaO Spur. (MJa. 1891. II. 156—205.)
SAUER.

K. v. Chroustschoff, *Über ein paläozoisches Leucitgestein.* Je mehr die Anschauung Boden gewinnt, dafs Altersunterschiede auf Unterschiede in der petrographischen Zus. der Eruptivgesteine keinen Einfluss haben, umsomehr wird man es auch erwarten lernen, dafs allmählich die Merkmale der Unterscheidung der angenommenen zwei Altershauptgruppen von Gesteinen fallen müssen. Leucit galt als ein Mineral, welches ganz ausschliefslich auf tertiäre und nachtertiäre Eruptivgesteine beschränkt sein sollte. Jetzt macht uns nun der Vf. mit einem Eruptivgesteine bekannt, welches vom Habitus eines effusiven Phonolithes reichlich Leucit enthält, also ein Leucitophyr genannt werden müfste. Er wurde von J. LOPATIN an der steinigten Tungueska 61—62 Werst oberhalb der 5. Stromschnelle des Flusses Welme gesammelt und bildet eine der eruptiven Decken, die mit fossilreichen silurischen Kalken wechsellagern. An wesentlichen Gemengteilen enthält dieser silurische, äufserlich an einen Hohentwieler Phonolith erinnernde Leucitophyr Sanidin, Augit, Nephelin, Leucit, Anorthoklas, Apatit, Zirkon, Magnetit, Glas. Der Leucit bildet zahlreiche, scharf umgrenzte, bis 1,5 mm graue, ungewöhnlich reine Krystalle, die jedoch schon mehr oder weniger zeolithisiert sind. Der Nephelin steckt in der Grundmasse und tritt weniger hervor. (MJa. 1891. II. 224—28.) SAUER.

J. Riban, *Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer.* Vf. vergleicht den Eisengehalt einer grofsen Anzahl von Mineralwässern, wie er im frischen, an der Quelle entnommenen W. ist, und wie er nach längerer Aufbewahrung für den Gebrauch

sich ergiebt. Hiernach verlieren die meisten eisenoxydulhaltigen Wässer während der Aufbewahrung ihr Eisen ganz oder fast vollständig, und die geringe Menge, die in Lsg. bleibt, ist als Oxyd enthalten. Eine Änderung in der Art der Aufbewahrung ist also notwendig. (Cr. **114**. 1483—85. [20/6.*].) SACHSSE.

W. G. Owens, *Ein Meteoreisen von Central-Pennsylvanien.* Der Fundort liegt auf der Ostseite des Bald Eagle Mountain, 12 km vom Park Hotel, Williamsport, Pennsylvanien, entfernt. Das Eisen hat eine fufsähnliche Gestalt, ist 16,6 zu 8 zu 14 cm grofs und wiegt 3,3 kg. Es ist mit einer rotbraunen Rostrinde überzogen und zeigt eine grofse, 1,5 cm tiefe Höhlung. Obgleich erst 1891 aufgefunden, ist es vermutlich sehr alt, da es tief in einem lockeren Kies steckte, der sicher nicht von Menschenhand umgeworfen worden war. Bei Anätzung zeigten sich die WIDMANN-STÄTTEN'schen Figuren in grofser Schönheit. Die Analyse ergab:

Fe	Ni	Co	P	S	Si	Summe	D.
91,36	7,56	0,70	0,09	0,06	Spur	99,77	7,06.

(Sil. [3.] **43**. 423—24. 1/5. Lewisburg. Pennsylvanien.) NIES.

G. F. Kunz und **E. Weinschenk**, *Über zwei Meteoreisen. Mit 1 Tafel.* 1. *Indian Valley Township, Floyd County, Virginia.* Das 28 zu 20 zu 13 cm grofse und 14 kg schwere Eisen wurde beim Pflügen nahe dem Fufse des Floyd Mountain, 10 km südöstlich von der Radford Hütte, Virginia, aufgefunden. Es war mit einer dicken Rostrinde, die mannigfaltige Vertiefungen zeigte, bedeckt. Beim Ätzen zeigten sich keine Figuren, wohl aber eine eigentümliche Struktur, die Mitte zwischen der breccienartigen und der der hexaedrischen Eisen haltend. Die unten gegebene Analyse (Nr. 1) rührt von L. G. EAKENS her.

2. *Sierra de la Ternera, Atacama, Chile.* Das von Dr. MÖRICKE aufgefundene Stück ist trotz seiner Kleinheit (es wiegt nur 650 g) ein ganzer Metorit, wie die das ganze Stück einhüllende gut erhaltene Rinde mit tiefen „Fingereindrücken" zeigt. Die Grundmasse des Eisens ist von sehr kompakter Struktur und zeigt einen eigentümlichen Moireeglanz. Bei den Resultaten der von WEINSCHENK ausgeführten Analyse (Nr. 2) ist das vollkommene Fehlen des P, also auch des Phosphornickeleisens auffallend.

	Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Si	Summe
1.	93,59	5,56	0,53	Spur	0,27	0,01	Spur	99,66
2.	83,02	16,22	1,63	—	—	—	—	100,87.

(Sil. [3.] **43**. 424—26. 1/5.) NIES.

Analytische Chemie.

H. L. Bridgman, *Apparat zum Mischen und Verteilen von Erzproben.* Man bringt das gepulverte Material in den grofsen bedeckten Trichter (Figur 36), verschliefst das Ende mit dem Finger, schüttelt einige Minuten und bewegt dann den den Trichter bei geöffnetem Ende mehrfach über die Reihe der Verteilungstrichter hin und her. Auch zur Beschickung von Probiertiegeln findet der Apparat zweckmäfsige Verwendung. (JACh. **6**. 37—38.) BODLÄNDER.

H. L. Bridgman, *Maschine zum Probenehmen von Erzen.* Um von einer grofsen Erzmenge eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, führt man das Erz in den Trichter *E* (Fig. 37) ein, nachdem man vorher den „Verteiler" *D* in drehende Bewegung versetzt hat. Der Verteiler macht bei jeder vollen Drehung successive acht Öffnungen frei, wovon vier das Erz in den Trichter 1, vier in das Reservoir 2 fallen

lassen. Dadurch wird das Material in zwei gleiche Teile zerlegt. Ist ein Teil zu groſs für die Probe, so bringt man ihn nochmals in den Trichter *E* und zerlegt ihn wieder in zwei gleiche Teile u. s. f. (JACh. **6**. 38—39.) BODLÄNDER.

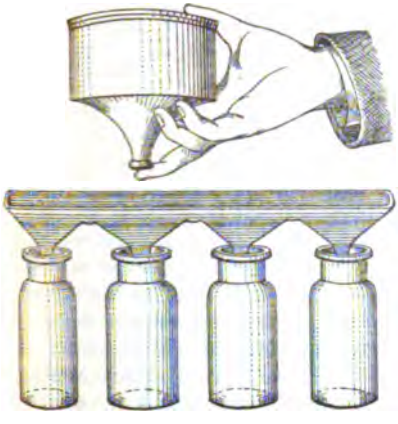


Fig. 36.

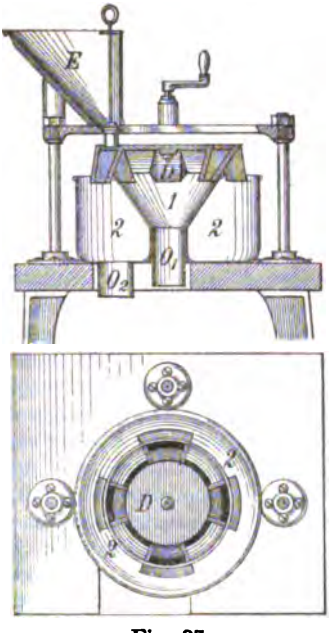


Fig. 37.

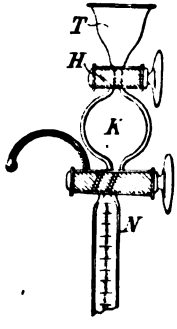


Fig. 38.

F. M. Horn, *Pulvernitrometer*. Zur Untersuchung von rauchschwachen aus Nitrocellulose bereiteten Pulvern empfiehlt der Vf. im Anschluſs an seine frühere Mitteilung (**92**. I. 962) die in Figur 38 beschriebene Form des Nitrometers. Der Glashahn *H* besitzt eine weite Bohrung, durch welche die Pulverkörner oder Blättchen bequem hindurchfallen können. Der Trichter *T* dient zum Einfüllen der konz. H_2SO_4 u. zum Nachspülen. (ZAng. 1892. 358. Blumau. 26/4.) BODL.

Joseph Torrey, *Über die Bestimmung des Schwefels in Schlacken*. Vf. erhielt bei Bestimmung des S nach CRAIG's Verf. in Schlacken verschiedener Provenienz u. verschiedenen Alters stets sehr scharf übereinstimmende Resultate bei ein und derselben Probe und der Rückstand erwies sich stets als frei von S. Zur Absorption des H_2S diente $KMnO_4$-Lsg. — In Pyriten läſst sich nach Ansicht Vfs. S wahrscheinlich ebensogut durch Erhitzen des Minerals im O-Strome und Auffangen der SO_2 in $KMnO_4$-Lsg. bestimmen, wie nach CRAIG's Verf.; der Rückstand im Schiffchen ist mit h. W. auszuwaschen und das Waschwasser zu der $KMnO_4$-Lsg. vor Ausfällung der SO_3 hinzuzugeben. In einigen Fällen empfiehlt es sich, der zur Lösung der Schlacke dienenden HCl etwas $MgCl_2$ zuzusetzen. (JACh. **6**. 86. 2. Harward College.) HEFELMANN.

Al. von Asbóth, *Maſsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen*. Das kürzlich von E. STOLLE (**92**. I. 962) angegebene Verf. hat Vf. nachgeprüft, ist aber zu befriedigenden Resultaten nicht gelangt, weil sich die Lsg. von $BaCrO_4$ in HCl schon nach kurzer Zeit unter Entw. von Cl zers. Je länger die Lsg. stand, desto mehr H_2CrO_4 wurde zers. und desto weniger H_2SO_4 gefunden.

Als Vf. reines, frisch gefälltes $BaCrO_4$ einen Tag mit verd. HCl stehen liefs und darauf mit NH_3 übersättigte, fand Vf. im Filtrat vom $BaCrO_4$ deutliche Mengen von $BaCl_2$. — Das Verf. von STOLLE ist daher nur dann anwendbar, wenn man neutrales $BaCrO_4$ in nassem Zustande vorrätig hält und zu jeder Analyse die $BaCrO_4$-Lsg. frisch bereitet. (ChZ. **16**. 922.) HEFELMANN.

Fritz Blau, *Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen.* Die DUMAS'sche Methode der Stickstoffbestimmung leidet an der Ungenauigkeit, die dadurch verursacht wird, dafs die Luft aus dem pulverigen Kupferoxyd nicht völlig ausgetrieben werden kann, ferner an der Schwierigkeit flüssige u. flüchtige Substanzen zu analysieren u. an der Unbequemlichkeit die durch das jedesmalige frische Füllen des Rohres verursacht wird. Diese Fehler vermeidet Vf. bei seiner Methode, in welcher die Luft durch einen CO_2-Strom verdrängt, die Substanz in einem Schiffchen eingeführt, im CO_2Strom verkohlt und im Sauerstoffstrom verbrannt wird; der überschüssige Sauerstoff wird durch erhitztes Kupfer absorbiert. Die Beschickung des Rohres ergiebt sich aus der Fig. 39 (S. 267). *T* ist ein T-Rohr, dessen einer Schenkel durch den Stopfen *S* verschlossen ist, während der andere Schenkel *C* mit dem Entwickelungskolben *F* verbunden ist. In letzterem befindet sich H_2SO_4 von D. 1,4; verschlossen ist er durch den doppeltdurchbohrten Stopfen, der in der einen Bohrung das doppelt gebogene Rohr *R* trägt, welches mittels eines Gummischlauches mit dem Hahntrichter *K* verbunden ist. In *K* befindet sich eine konz. Potaschelsg., die tropfenweise in die H_2SO_4 fallen gelassen wird und dort CO_2 entwickelt; diese streicht durch das weite Rohr *V*, dann durch das mit einigen Tropfen W. gefüllte Rohr *I*, an welchen die Stärke der Gasentwicklung erkannt werden kann, und gelangt durch *C* in die Verbrennungsröhre. Nachdem man bei starker Erhitzung des Kupferoxyds so viel CO_2 durchgeleitet hat, dafs das austretende Gas vollständig durch Natronlauge absorbiert wird, führt man das Schiffchen mit der Substanz durch *S*, welches man ein wenig hebt, ein; die CO_2 entweicht jetzt statt durch das Quecksilber durch das offene Ende von *S* und verhindert, dafs Luft eintritt. Man schliefst *S*, leitet noch eine Zeit lang CO_2 durch, bis auch die mit dem Schiffchen eingeführte Luft vollständig verdrängt wird und erhitzt dann das Schiffchen und fängt den entweichenden Stickstoff im Meſsrohr auf. Zur Beendigung der Verbrennung leitet man Sauerstoff durch, welchen man entwickelt, indem aus dem mit Wasserstoffsuperoxydlsg., die mit 15% H_2SO_4 versetzt ist, gefüllten Kugelrohr K_1 die Fl. abfliefsen läfst. Dieselbe zersetzt sich in Berührung mit dem in *V* befindlichen Kaliumdichromat unter reichlicher Entwicklung von Sauerstoff, welches in das Verbrennungsrohr durch *c* eintritt. Der Überschufs an Sauerstoff wird schnell u. vollständig durch die glühende Kupferschicht absorbiert. Zum Schluſs wird aller Stickstoff durch neue Entwicklung vvn CO_2 in das Meſsrohr übergeführt. Die konz. Potaschelsg. enthält nur Spuren von absorbiertem Stickstoff und braucht daher nicht ausgekocht zu werden. Aus der Wasserstoffsuperoxydlsg. verdrängt der sich allmählich entwickelnde Sauerstoff die absorbierte Luft und man kann diese Verdrängung beschleunigen, indem man etwas festen Braunstein kurze Zeit in die Lsg. taucht. Die zweimal gebogenen Kugelröhren *R*, Fig. 40, enthalten je $^1/_2$ ccm Quecksilber, welches, wenn der Gasdruck im Kolben zu stark wird, zurückgedrängt wird und verhindert, dafs das Gas nach oben austritt.

Verbrennungen von 0,3 g Rohrzucker und 0,2 g Gerbsäure ergaben nur 0,2, resp. 0,12 ccm Stickstoff. Die mit Harnsäure, Strychnin, m-Dinitrobenzol, Picolinsäure, Harnstoff, Acetanilid, Morphin, Cinchonin, Antipyrin, Alaun, Pyridin und Chinolin ausgeführten Kontrollanalysen ergaben Stickstoffmengen, die von den berechneten nur um höchstens 0,26, in den meisten Fällen um weit geringere Mengen abwichen. (MCh. **13**. 277—85. Wien. I. Chem. Lab. [17/3.*].) BODLÄNDER.

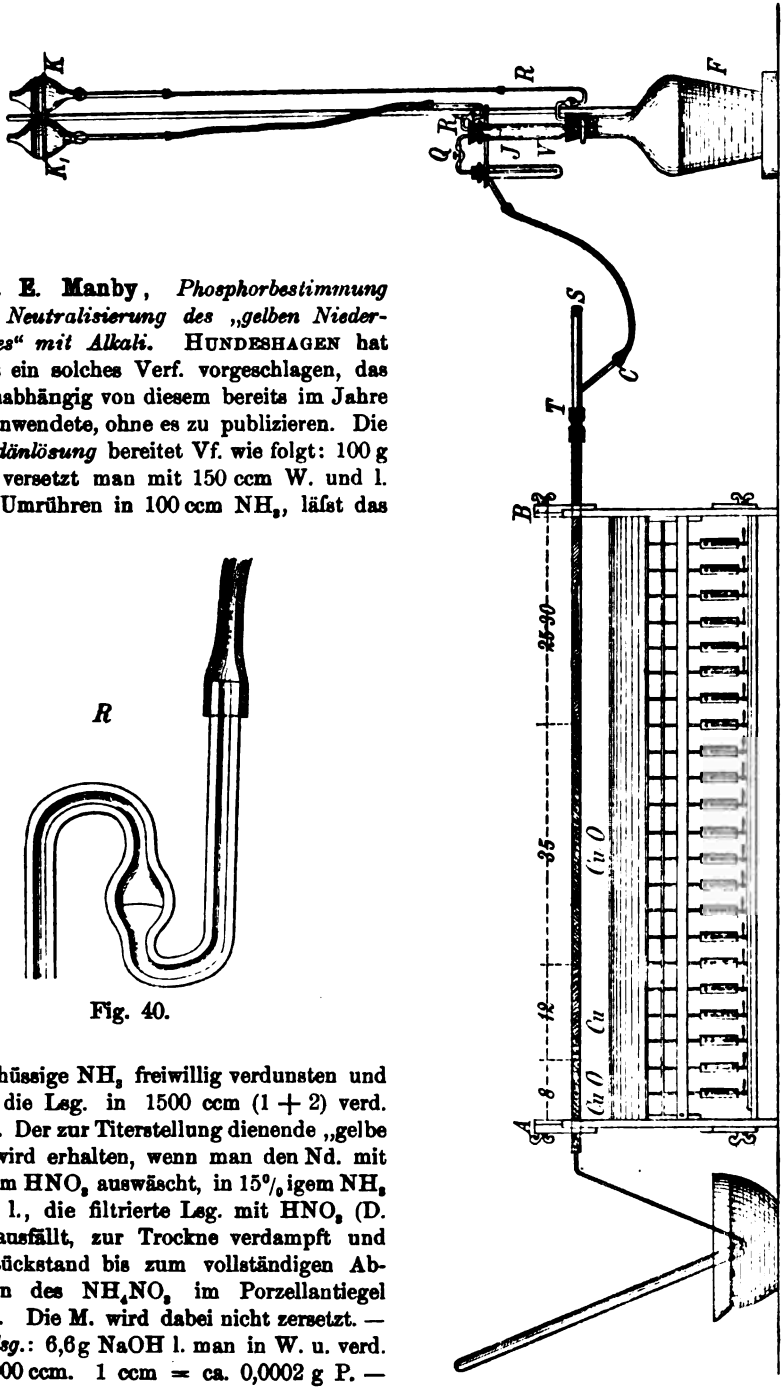


Fig. 39.

C. E. Manby, *Phosphorbestimmung durch Neutralisierung des „gelben Niederschlages" mit Alkali.* HUNDESHAGEN hat bereits ein solches Verf. vorgeschlagen, das Vf. unabhängig von diesem bereits im Jahre 1886 anwendete, ohne es zu publizieren. Die *Molybdänlösung* bereitet Vf. wie folgt: 100 g MoO_3 versetzt man mit 150 ccm W. und l. unter Umrühren in 100 ccm NH_3, läfst das

Fig. 40.

überschüssige NH_3 freiwillig verdunsten und giefst die Lsg. in 1500 ccm (1 + 2) verd. HNO_3. Der zur Titerstellung dienende „gelbe Nd." wird erhalten, wenn man den Nd. mit 3%igem HNO_3 auswäscht, in 15%igem NH_3 wieder l., die filtrierte Lsg. mit HNO_3 (D. 1,20) ausfällt, zur Trockne verdampft und den Rückstand bis zum vollständigen Abrauchen des NH_4NO_3 im Porzellantiegel erhitzt. Die M. wird dabei nicht zersetzt. — *Alkalilsg.*: 6,6 g NaOH l. man in W. u. verd. auf 1000 ccm. 1 ccm = ca. 0,0002 g P. —

Säure: 10 ccm HNO_3 (D. 1,42) verd. man auf 1000 ccm und stellt darauf die Säure auf das Alkali scharf ein. — Zur Titerstellung wägt man 0,2 g des reinen „gelben Nd.“ ab, versetzt mit 20 ccm Alkalilsg., giebt Phenolphtaleïn hinzu, rührt bis zur völligen Lsg. um und titriert mit Säure zurück. Wenn die Säure die richtige Konz. hat, werden 3,7 ccm Säure zurückverbraucht. — Ausführung: 1. *Stahl.* Man l. 2 g in 30 ccm HNO_3 (D. 1,20) in einem Erlenmeyerkolben und oxydiert, nachdem N_2O_3 durch Sd. verjagt ist, mit 4—5 ccm 1%iger $KMnO_4$-Lsg., bis eine bleibende Trübung entsteht, die man durch Zusatz weniger Tropfen HCl wieder wegnimmt. Erscheint die Lsg. nach dem Sd. krystallklar, so nimmt man den Kolben vom Feuer u. giebt (1 + 1) verd. NH_3 hinzu, bis sich der $Fe(OH)_3$-Nd. nur langsam wieder l. Nun erhitzt man bis nahe zum Sd. und giebt 50 ccm Mo-Lsg. hinzu, schüttelt den Kolben einige Sekunden um und setzt ihn 5 Minuten auf ein Sandbad. Man filtriert alsdann den Nd. ab, wäscht ihn erst mit einer Lsg. von 3% HNO_3 und 3% KNO_3 u. zuletzt mit 3%iger HNO_3-Lsg. aus. Schliefslich löst man den Nd. in 15%igen NH_3 und wenig Kubikzentimeter h. W., verjagt das überschüssige NH_3 in einer Porzellanschale, giebt 2 ccm HNO_3 (D. 1,2) hinzu, verdampft zur Trockne u. erhitzt, bis alles NH_4NO_3 verjagt ist. — *Roheisen* und *Eisenerze* behandelt man in analoger Weise nach vorgängiger Abscheidung des Si. Die Ausführung des Vfs. erheischt nur 40 Minuten. (JACh. **6**. 82—85. 2.) HEFELMANN.

A. E. Barrows u. **Thomas Turner**, *Die Bestimmung der Schlacke im Schmiedeeisen.* Beim Puddeln von unreinem Gufseisen ist die Ausbeute an Stabeisen gröfser als bei reinerem Material, aber der Verlust beim Walzen ist gröfser. Dieser Unterschied ist auf Beimengung von Schlacke zurückgeführt worden. Die Vff. bereiteten aus Gufseisen bekannter Zus. bestes und gewöhnliches Puddelstabeisen und aus jedem von beiden Eisenblech. Die Ausbeute beim gemeinen Stabeisen war 6½% gröfser als beim guten, aber auch der Verlust beim Wiedererhitzen war 1½% gröfser. Die Zus. der Proben war:

	Bestes		Gewöhnliches	
	Stabeisen	Blech	Stabeisen	Blech
C	0,060	0,035	0,045	0,032
Si	0,228	0,168	0,275	0,221
P	0,178	0,175	0,589	0,390

Es ergiebt sich, dafs Silicium in allen Fällen gleichmäfsig, aber wenig verringert worden ist und dafs der Phosphor im gewöhnl. Eisen sehr stark, in der guten Sorte fast gar nicht zurückgegangen ist; dies spricht nicht dafür, dafs in dem einen Falle mehr Schlacke entfernt worden ist, wie in dem anderen.

Die Vff. versuchten die Schlacke durch Verbrennung im Chlorstrome zu bestimmen, fanden aber, dafs nicht nur das metallische Eisen, sondern auch das Eisenoxydul der Schlacke vom Chlor bei kaum sichtbarer Rotglut angegriffen wird. Es erfolgt die Umsetzung:

$$3FeO = Fe_3O_3 + Fe,$$

wobei das metallische Eisen als Chlorid verflüchtigt wird.

Die Vff. führten die Schlackenbestimmung durch Lösen des Eisens in einer k. Lsg. von Natriumkupferchlorid aus. Es ergab sich im besten Stabeisen 3,83% Schlacke, in dem daraus hergestellten Blech 2,58%, also ein Verlust von 1,25% beim Erhitzen; beim gewöhnlichen Eisen waren die Zahlen resp. 3,85 und 2,85, also der Verlust beim Erhitzen 1,00%. Die Untersuchsmethode mufs noch weiter auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden. Das Glühen im Chlorstrome eignet sich vielleicht für Gufseisenanalysen, weil die Hochofenschlacke selten mehr als Spuren von Eisen enthält.

Für praktische Zwecke kann angenommen werden, daſs das Gewicht der Schlacke in bestem und gewöhnlichem Stabeisen identisch ist, und daſs beide beim Wiedererhitzen und Walzen gleichviel Schlacke verlieren. Der gröſsere Verlust beim Wiedererhitzen unreinen Eisens ist hauptsächlich auf die Entfernung von Phosphor zurückzuführen, welches wahrscheinlich in Form von Ferrophosphat ausgeschieden wird. (LChS. [2/6.*]; ChN. **65**. 308.) BODLÄNDER.

F. Gowland Hopkins, *Bestimmung von Harnsäure im Harne.* Die Methode beruht auf folgenden Thatsachen: 1. Ammoniumurat ist in gesättigten Lsgg. von Chlorammonium ganz unl. 2. Wenn man Lsgg., wie Harn, die gemischte Urate von verschiedenen Basen enthalten, mit Chlorammonium sättigt, so bewirkt der Einfluſs der M. dieses Salzes die schnelle und vollständige Umwandlung aller Harnsäure in Ammoniumdiurat, das herausfällt. Die Thatsache, dass Ammoniak und Ammoniaksalze nach langem Stehen die Harnsäure aus dem Harne abscheiden, ist lange bekannt, aber die Hauptsache, daſs Chlorammonium die Abscheidung schnell und vollständig macht, scheint unbekannt geblieben zu sein. Eine Korrektion, die man bei anderen Prozessen anzubringen hat, ist daher bei dem Chlorammoniumverfahren unnötig. Man setzt zu 100 ccm Harn feingepulvertes, reines Chlorammonium im Überschuſs, erforderlich sind ungefähr 30 g. Die Lsg. bleibt zwei Stunden lang stehen, wobei gelegentlich umgerührt wird. Man filtriert dann ab und wäscht den Nd. mit gesättigter Chlorammonium-Lsg. aus. Sind einige Krystalle des zur Fällung angewandten festen Salzes noch ungelöst, so ist dies nicht nachteilig. Man l. die Krystalle in einem Minimum von destilliertem W. und benutzt die Fl. mit zum Auswaschen. Nach 2—3 maligem Auswaschen wird der Nd. mit h. W. in ein kleines Becherglas gespritzt und dort durch Kochen mit etwas überschüssiger HCl zers. Die Lsg. wird dann, wenn nötig, konzentriert, worauf man die Harnsäure sich abscheiden läſst und wie gewöhnlich bestimmt.

Gegenwart von freiem Ammoniak beschleunigt die Abscheidung des Ammoniumurats nach Sättigung mit Chlorammonium. Zusatz von Ammoniak bewirkt aber auch die Abscheidung von Phosphaten. Sättigt man aber erst mit Salmiak und fügt dann erst Ammoniak hinzu, so wird die Abscheidung von Harnphosphaten modifiziert. Es fällt kein gelatinöser Nd. aus, sondern nur eine geringe Menge Krystalle von Triphosphaten, die das Filtrieren nicht erschweren. Will man also Zeit sparen, so kann man nach Sättigung mit Chlorammonium ruhig Ammoniak hinzusetzen. Das Urat plus Phosphat kann in 10 Minuten abfiltriert und die Harnsäure in gewöhnlicher Weise abgeschieden werden. Die Wägung der Harnsäure kann auf einem gewogenen Papier- oder Glaswollenfilter geschehen, doch zieht Vf. die Anwendung eines Filters von SCHLEICHER und SCHÜLL's gehärtetem Papier vor, von dem die Harnsäure leicht ohne Verlust in eine gewogene Schale gewaschen und dort bei 110° getrocknet werden kann.

Neuere Verss. haben dem Vf. überzeugt, daſs man Harnsäure, die von anderen organischen Substanzen getrennt worden ist, besser titrieren als wiegen kann. Man findet mit Permanganat einen ganz bestimmten Endpunkt. Die wie oben abgeschiedene Harnsäure aus 100 ccm Harn wird mit einem Minimum von Na_2CO_3 gelöst. Man läſst die Lsg. auf ungefähr 15° abkühlen, verdünnt auf 100 ccm, mischt rasch mit 20 ccm reiner, starker Schwefelsäure und titriert sofort mit $^1/_{20}$ normaler Permanganatlsg. Der Endpunkt tritt scharf ein, indeſs verschwindet die Färbung bald wieder. Aber dieses langsame Verschwinden steht im deutlichen Gegensatze zu dem augenblicklichen Auftreten der ersten Endreaktion.

In dem Filtrate des Harns nach Abscheidung der Harnsäure durch Chlorammoniums kann keine Harnsäure mehr gefunden werden. Die abgeschiedene Harnsäure ist nach dem Ausfalle der damit ausgeführten Elementaranalysen so rein, wie nur irgend vorausgesetzt werden kann.

Bei dem Vergleiche der Methode des Vfs. mit dem LUDWIG'schen Verfahren ergab das erste ungefähr 3 mg Harnsäure mehr. Dieses Plus zu Gunsten des Vfs. kann bei den ersten Verss. durch Verunreinigungen des Chlorammoniums bedingt gewesen sein, beruht aber auch auf der Zerstörung von Harnsäure, wenn man das Silberurat mit alkal. Sulfhydrat behandelt. Die Zers. der Harnsäure bei dem Erhitzen mit Alkalien geht sehr rasch vor sich. Kocht man 50 mg Harnsäure 5 Minuten lang mit 10 ccm von LUDWIG's Sulfidlsg., so erhält man immer einen beträchtlichen Verlust, manchmal bis zu 3 mg. Bei weiteren Verss. hat daher Vf. die Silberverb. in der Kälte erst mit der Sulfidlsg. tüchtig durchgeschüttelt, und gerade zum Sieden vor dem Filtrieren erhitzt und hat auf diese Weise fast genau mit seinem Verfahren übereinstimmende Resultate erhalten. Die Chlorammoniummethode hat aber immer den Vorteil, leichter und schneller ausführbar zu sein. (Lond. Roy. Soc. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

E. Deroide, *Maßanalytische Bestimmung der Harnsäure im Harne.* Nach dem Verfahren HAYCRAFT-HERRMANN, das auf der volumetrischen Bestimmung des im Nd. befindlichen Silbers beruht, findet man 6,7—35 % mehr als nach dem Gewichtsverfahren SALKOWSKI-LUDWIG. Dieser Fehler beruht nicht auf der schwankenden Zus. des gefällten Silberurats, sondern auf der Fällung von Xanthinkörpern, deren in ammoniakal. Fll. unl. Ag-Verbb. sich dem Silberurat beimischen. Daß dies der wahre Grund ist, kann man beweisen, wenn man in verschiedenen Proben desselben Harns bekannte Mengen Harnsäure l. und dann in dem ursprünglichen Harn und in dem vermischten Harn die Harnsäure nach SALKOWSKI-LUDWIG und nach HAYCRAFT-HERRMANN bestimmt. Ist die Zus. des gefällten Silberurats constant, so muß man aus der Differenz die Menge der zugesetzten Harnsäure erhalten und der Unterschied zwischen beiden Methoden muß verschwinden. Der Vers. bestätigte diese Voraussetzung und die Verb. zwischen Harnsäure und Silber hat also eine konstante Zus. Könnte man also vorher die Xanthinkörper entfernen, so würde die bequeme und schnelle Methode HAYCRAFT-HERRMANN allen anderen vorzuziehen sein. Auch schon in ihrer jetzigen Form ist die Methode mehrerer nützlicher Anwendungen fähig. Sie giebt wertvolle Einblicke über die Veränderungen einer Gruppe N-haltiger Körper des Harns (Harnsäure, Xanthinkörper), die fast dieselbe physiologische Bedeutung haben. Sie giebt außerdem ein bequemes klinisches Mittel, um das Verhalten pathologischer Harne gegen das Harnsäurefilter zu untersuchen. PFEIFFER hat gezeigt, daß gewisse Harne sich an Harnsäure anreichern, andere daran einbüßen, wenn man sie durch ein Filter gehen läßt, das reine Harnsäure enthält, und SALKOWSKI meint, daß es klinisch weniger darauf ankommt, die in dem Harne enthaltenen absoluten Mengen von Harnsäure zu kennen, als auf die größere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher der Harn seine Harnsäure absetzt, und daß man daher untersuchen müsse, ob die Probe mit dem Harnsäurefilter klinisch nicht die Bestimmung der absoluten Mengen der Harnsäure im Harne ersetzen könne. Das Verfahren HAYCRAFT-HERRMANN kann man ebenso bequem wie genau für diese Zwecke anwenden. (BPar. [3.] **7**. 363—64. 20/6.) SACHSSE.

E. R. Squibb, *Über die angenäherte Bestimmung des Harnstoffs im Harn.* Der Vf. empfiehlt den App. (Fig. 41 S. 271), der sich sehr leicht zusammenstellen läßt. Mittels der mit einem Gummiball verschlossenen Pipette saugt man 2 ccm Harn an und bringt die Pipette in die eine Bohrung des Stopfens auf der Flasche *A*. In der Flasche befindet sich die Lsg. eines beliebigen Hypochlorits oder Hypobromits, und wenn man den Harn in diese Lsg. bringt, entwickelt sich Stickstoff, der ein gleiches Volum W. aus der Flasche *B* verdrängt; das abfließende W. wird in dem Maßcylinder *G* gemessen; 10 ccm des bei 18° C. entwickelten Stickstoffs, resp. des verdrängten W. entsprechen 1,26% Harnstoff im Harn. Die Resultate sind bis auf

±0,15% genau. Zur Zers. des Harnstoffs eignet sich gut eine Hypochloritlsg., die bequem hergestellt werden kann, indem man 24 g Chlorkalk mit 200 ccm W. schüttelt, filtriert, den Rückstand nochmals mit 75 ccm schüttelt, wieder filtriert, zu den vereinigten Filtraten eine Lsg. von 48 g Soda in 90 ccm h. W. fügt, und filtriert; 10 ccm dieser Lsg. oder, wenn der Chlorkalk alt war, 15 ccm sind zur Zers. des Harnstoffs von 2 ccm Harn ausreichend und ein Überschuſs ist nicht vorteilhaft. (JACh. **6**. 216—40.) BODLÄNDER.

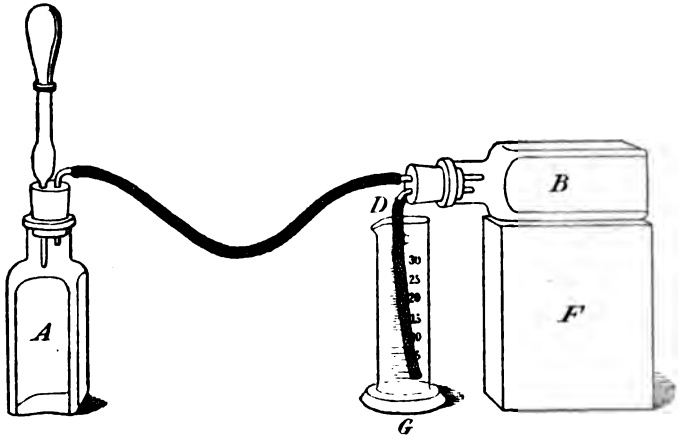


Fig. 41.

R. Frühling, *Die Extraktbestimmung in Verschnittweinen.* Wie sich jüngst MECKE und WIMMER (**92**. I. 967) ungünstig über die amtliche Vorschrift zur Extraktbestimmung in Verschnittweinen aussprachen, so verlangt auch Vf. auf Grund seiner analytischen Erfahrungen die Abänderung dieser Vorschrift. Obwohl nun Vf. die Methode der deutschen 1884er Kommission als die geeignetste erklärt, möchte er doch die Bestimmung des Extraktes aus D. des zum ursprünglichen Vol. aufgefüllten Destillationsrückstandes unter Nennung des Vfs. als die bessere der beiden zugelassenen Methoden vorläufig beibehalten wissen. (ZAng. 1892. 331—33. 1/6. [5.] Braunschweig.) HEFELMANN.

Arthur Bornträger, *Beiträge und Bemerkungen zur gerichtlich-chemischen Weinanalyse.* Der Vf. weist darauf hin, daſs in der Litteratur sehr viele Angaben über die Zus. von Weinen vorliegen, die als unzweifelhaft reine Naturweine bezeichnet werden, ohne daſs der Analytiker sich die genügende Sicherheit über die Herkunft und Verarbeitung der Weine verschafft hat. Eine gröſsere Vorsicht in der Bezeichnung von Weinen als reine Naturweine ist sehr wünschenswert. Bei der *Bestimmung des Alkohols* ist Neutratisation vor der Dest. nur bei stark essigstichigen Weinen oder solchen, die in starker Gärung begriffen sind, notwendig, da im ersteren Falle die übergehende Essigsäure D. des Destillates erhöhen, im zweiten die in das Destillat gelangende CO_2 D herabdrücken würde. Bei Süſsweinen empfiehlt es sich, die Dest. erst nach Verdünnung mit dem gleichen Volum W. vorzunehmen und $^2/_3$ oder $^1/_1$ des Volums des Weines abzudestillieren. Der Wein erleidet dabei weniger leicht eine Zers. und der Rückstand der Dest. kann bei Mangel an Versuchsmaterial zur Bestimmung von Zucker, Glycerin etc. benutzt werden. Bei der *Bestimmung des Extraktes in süſsen Weinen sowie in Mosten* ist darauf zu achten, daſs der darin

enthaltene Zucker nicht nur aus Dextrose, sondern auch aus Lävulose besteht. Bei der teilweisen Vergärung des Invertzuckers, welcher im frischen Most vorhanden ist, wird die Dextrose in stärkerer Menge verbraucht als die Lävulose und letztere überwiegt deshalb; das Reduktionsvermögen von Dextrose ist aber gröfser als das von Lävulose, indem 10 ccm der alkal. mit 4 Volum W. verdünnten Kupferlsg. reduziert werden durch 0,04946 g Dextrose, 0,05154 g Invertzucker und 0,05362 g Lävulose. Besteht also der Zucker in einem Extrakt vorzugsweise aus Lävulose, so würde eine Berechnung der Menge der reduzierten Kupferlsg. auf Dextrose einen ziemlich grofsen Fehler in der Bestimmung des Zuckers und des Nichtzuckers im Extrakt verursachen. Geringer wird der Fehler, wenn man immer das reduzierte Kupfer auf Invertzucker umrechnet. (ZAng. 1892. 358—62. Portici. 15/6.) BODLÄNDER.

Arthur Bornträger, *Über den Einfluſs der Gegenwart der Bleiacetate auf das Ergebnis der Bestimmung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet.* In Ggw. von Bleiacetaten findet man bei der Titrierung des Invertzuckers nach FEHLING-SOXHLET zu wenig Zucker. Diesen störenden Einfluſs der Pb-Acetate hat Vf. für das neutrale und das basische Pb-Acetat verfolgt. Aus den vom Vf. angeführten Verss. geht hervor, daſs man aus den Invertzucker haltenden Fll. Pb vor der Titration entfernen muſs, falls gröfsere Menge von diesem zugegen sind. Zur Entbleiung ist, wie Vf. auch beim Titrieren des Milchzuckers empfohlen hatte, Na_2SO_4 weit besser geeignet als konz. Na_2CO_3-Lsg., da letztere das Resultat deutlich, wenn schon in geringem Maſse erhöht. — Am Schlusse der Arbeit empfiehlt Vf. noch eine *Inversionsmethode in der Kälte*, und zwar besonders für die Kontrolle der FEHLING'schen Lsg. zur Invertzuckerbestimmung. Will man eine genau 0,5%ige Invertzuckerlsg. darstellen, so l. man 20,90 g reine Saccharose in W. zu 100 ccm, setzt 10 ccm rauch. HCl (D^{15}. 1,188) zu, schüttelt um, läſst über Nacht stehen, versetzt 25 ccm des Prod. mit Lackmustinktur, neutralisiert mit Lauge und verd. auf 1000 ccm. (ZAng. 1892. 333—35. 1/6.) HEFELMANN.

R. Löhr, *Die Durchfluſsröhre für ununterbrochene Polarisation.* Die von PELLET (**91**. II. 85) empfohlene Durchfluſsröhre, mit welcher eine gröfsere Anzahl von Polarisationsbeobachtungen schnell hinter einander gemacht werden kann, ist vom Vf. geprüft und brauchbar gefunden worden. Das Rohr von 7 mm Weite und 200 mm Länge enthält 8 ccm und etwa die fünffache Menge einer neuen Lsg. genügt um den letzten Rest der vorangegangenen aus dem Rohr zu verdrängen. Für die Durchfluſsröhre wird die Form, Fig. 42, gegeben, bei welcher der Einfluſstrichter nicht direkt über dem Apparate steht, sondern durch ein α-förmiges Rohr damit verbunden ist; es wird dadurch verhindert, daſs überlaufende Fl. auf den Apparat tropft und diesen verunreinigt. (DZI. 1892; ZAng. 1892. 377.) BODLÄNDER.

G. Rapp und **E. Besemfelder**, *Zur Zuckerbestimmung mittels α-Naphtols.* Die Vff. verwenden ein starkwandiges Reagensglas von 2 cm Durchmesser, welches durch eine Kapillarröhre mit einem durch eingeriebenen Glasstöpsel verschlieſsbaren Behälter *B* (Fig. 43) in Verb. steht. Die seitlich in den Reagiercylinder eintretende kapillare Abfluſsröhre *b* mündet dicht über dem Boden desselben. Die kapillare Schleife mit Kugel *G* verhindert das verfrühte Ausflieſsen beim Füllen. Der an das Reagensglas angeschmolzene Trichter *d* gestattet, die auf Zucker zu untersuchende Fl. nötigenfalls zu filtrieren und verhütet die Gefahr des Spritzens. Bei sehr h. W. ist es notwenaig, vor Ausführung der Rk. abzukühlen.

Die Ausführung der α-Naphtolreaktion mit Hilfe des Apparates geschieht so, daſs zuerst 2—3 Tropfen einer 20%igen alkoh. Lsg. von α-Naphtol mittels eines Tropfglases auf den Trichter gegeben werden, dann die zu untersuchende Fl. bis zu etwa $^1/_4$ der Höhe des Rohres zugefüllt und nun der Stöpsel des mit reiner konz. Schwefelsäure gefüllten Behälters *B* gelüftet wird. Die Schwefelsäure flieſst dann zu

und es bildet sich bei Vorhandensein von Zucker an der Berührungsfläche der infolge ihres verschiedenen spezifischen Gewichtes über einander sich schichtenden Fll. eine violett gefärbte Zone, die sich beim Stehen allmählich infolge der Diffusion derselben verbreitert.

Es gelang mit diesem Apparat, bei Anwendung reinster Reagenzien noch 1 Teil Zucker in 10 000 000 Teilen W., wie nach Angaben MOLISCH's, durch eine ganz schwach lila gefärbte Zone nachzuweisen. Enthält eine zu untersuchende Fl. mehr als 0,2% Zucker, so tritt an der Berührungsschicht sofort Schwärzung ein.

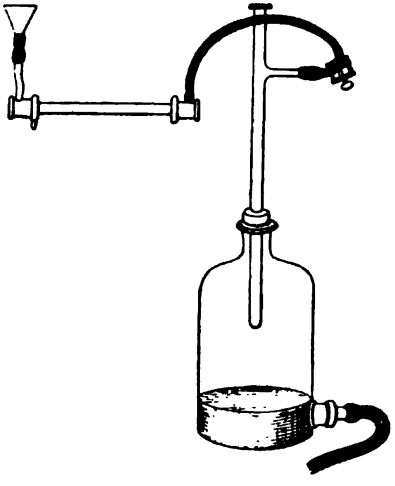


Fig. 42.

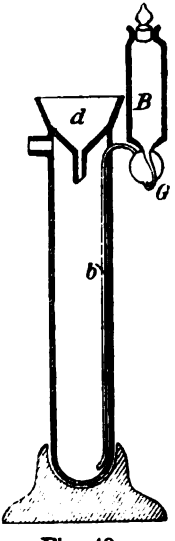


Fig. 43.

Bei der gewohnheitsmässigen Ausführung dieser Rk. bekommt der damit betraute Arbeiter bald so viel Übung, dafs er an der Färbung sieht, ob die in der untersuchten Fl. nachgewiesene Zuckermenge so grofs ist, dafs die Betriebsaufsicht zu benachrichtigen ist. Beim Aufsuchen von Undichtheiten in der Verdampfstation etc. hat der Apparat schon vorzügliche Dienste geleistet. (DZI. 1892. 538; ZAng. 1892. 877.) ARENDT.

Methoden der Milchuntersuchung, *Offizielle Untersuchungsmethoden der Gesellschaft amtlicher landwirtschaftlicher Chemiker.* Zur Bestimmung des *Wassers* werden 1—2 g Milch mit 15—20 g reinem Sand bei 100° getrocknet. Die Bestimmung des *Fettes* erfolgt nach der WILEY'schen Modifikation der Methoden von ADAMS durch Extraktion der von Papier aufgesaugten im Wasserstoffstrome bei 100° getrockneten Milch. Man kann auch zur Bestimmung von Wasser und Fett die Methode von BABCOCK (90. II. 723) anwenden. Zur Bestimmung des *Zuckers* verwendet man folgende Reagenzien: 1. Bleiessig von D. 1,97, hergestellt durch Kochen einer gesättigten Lsg. von Bleizucker mit Glätte; 1 ccm dieser Lsg. fällt die Eiweifskörper aus 50—60 ccm Milch. 2. Saures Mercurinitrat, hergestellt durch Auflösung von Quecksilber in dem doppelten Gewicht HNO_3 von D. 1,42 und Zufügung eines gleichen Volums W.; 1 ccm fällt gleichfalls die Eiweifskörper aus 50—60 ccm Milch und ein Überschufs beeinflufst die Polarisation nicht. 3. Mercurijodid mit Essigsäure bereitet aus 33,2 g KJ, 13,5 g $HgCl_2$, 20 ccm Eg. und 64 ccm

W. Von Apparaten braucht man eine Pipette mit Einteilung bei 59,5, 60 u. 60,5 ccm Zuckerflaschen mit Marke bei 102,4 ccm, Filter, Beobachtungsröhren u. Polariskop, Aräometer und Thermometer. Der Beobachtungsraum und die Milch müssen konstante Temperatur besitzen; ob dieselbe 15 oder 25° beträgt ist gleichgiltig. Man bestimmt D. der Milch und vermischt bei D. 1,026, 60,5, bei D. 1,030, 60 und bei D. 1,034 59,5 ccm der Milch mit 1 ccm Mercurinitratlsg. oder 30 ccm Mercurijodidlsg. und füllt zur 102,4 ccm-Marke auf. Der Nd. von Aluminium nimmt 2,44 ccm ein, so dafs die Fl. 100 ccm beträgt. Man schüttelt, filtriert und polarisiert. Das Drehungsvermögen des Milchzucker beträgt 52,5°, und wenn 20,56 g in 100 ccm enthalten sind, zeigt eine Rohrzuckerskala 100°, in einem Apparate, in welchem 16,19 g Rohrzucker dieselbe Drehung bewirken. Man kann den Milchzucker auch gewichts- oder mafsanalytisch durch alkal. Kupferlsg. bestimmen. Zur Bestimmung der *Asche* versetzt man 20 ccm mit 6 ccm HNO_3, dampft zur Trockne und verascht bei dunkler Rotglut. (ChN. **65**. 305—6.) BODLÄNDER.

E. H. Farrington, *Über Milchprüfung.* Vf. berichtet in einer sehr ausführlichen Arbeit über eine Vergleichung der Resultate der BABCOCK'schen Probe mit denen der Buttergewinnung auf der amerikanischen Molkereiausstellung in Chicago. Die Milch wurde 65 Minuten im Separator mit einer Geschwindigkeit von 6000 Umdrehungen in der Minute zentrifugiert. Während des Zentrifugierens enthielt die abgerahmte Milch nur Spuren von Fett und verbrauchte auf 50 ccm 9,8 ccm $^1/_{10}$N.-Alkali zur Neutralisation. Nach 24stündigem Stehen wurde der Rahm auf Butter verarbeitet. Aus 2035,25 Pfund Milch wurden 20 Pfund mehr Butter erhalten, als durch die BABCOCK'sche Probe mit der Milch indiziert worden war. Gute Übereinstimmung zeigte die BABCOCK'sche Probe im Vergleiche mit den Butterungsversuchen in der Molkerei der landw. Station Vfs. Die Verss. lehrten, dafs die Ausbeute an Butter abhängig ist von der Temperatur und dem Säuregrade der entrahmten Milch. In der Quelle wird ein einfacher Apparat zur exakten und schnellen Bestimmung des Säuregrades beschrieben. Der Säuregrad giebt unter geeigneten Temperaturverhältnissen sofort das richtige Bild von dem Grade der Entbutterung an. — Weitere Verss. erstreckten sich auf die Prüfung der verschiedenen Entrahmungsverfahren. Die Resultate dieser Untersuchungen decken sich fast vollständig mit den jüngst von THÖRNER mitgeteilten. Die gröfste Butterausbeute wurde erhalten, wenn die Milch in Gefäfsen 48 Stunden in 10 Zoll tiefen Gefäfsen stehen gelassen u. dann entrahmt wurde. Verss. über Entrahmung nach dem Verdünnen der Milch zeigten endlich, dafs fettreiche Milch und solche von neumelkenen Kühen bei schneller Abkühlung auf 70° F. ebenso schnell und vollständig entrahmt werden kann als die mit dem gleichen Vol. W. verd. Milch. Die Abscheidung des Rahms war vollständiger zu einer bestimmten Zeit und wurde beschleunigt durch Verd. der Milch von Kühen, welche nicht frisch waren oder grofse Milchmengen im Durchschnitt lieferten. (JACh. **6**. 101—15. 2.) HEFELMANN.

E. Dieterich, *Prüfung von Schweinefett.* Als unzureichend erkannte Vf. die bekannten Proben von LABICHE mit ammoniakalischer Pb-Acetatlsg., falls das Baumwollsamenöl vorher soweit erhitzt worden war, dafs es 1—2 Minuten rauchte. Die PERKIN'sche Probe: Reduktion von $K_2Cr_2O_7$ bei Ggw. von H_2SO_4 durch Cottonöl ist nicht stichhaltig, da auch reines Schweinefett reduzierend wirkt. Als unbrauchbar erwies sich auch die TAYLOR'sche Probe. Nach MUTER und DE KONINGK soll die Ölsäure des Schweinefettes 93,66% J, nach von ASBOTH nicht mehr als 94% J absorbieren, während die Ölsäure des Baumwollsamenöles die Jodzahl 136,7 besitze. Auch diese Werte erkennt Vf. nicht als zutreffende an. — Nach WILEY prüft man *Schweinefett* wie folgt *auf Reinheit:* 1. Einige Tropfen des geschmolzenen Fettes werden mit einigen Tropfen H_2SO_4 (D. 1,7) gemischt. Reines Fett färbt die H_2SO_4

gar nicht oder nur hellrosa bis bräunlich, Cottonöl dagegen giebt eine tiefrotbraune bis schwarze Färbung. — 2. Geschmolzenes reines Schweinefett reduziert konz. $AgNO_3$-Lsg. beim Schütteln im Probierglase nicht, Cottonöl scheidet Ag entweder als Metallspiegel oder als schwarze Flocken ab. (Forts. folgt.) (D. **284**. 262—63.)
HEFELMANN.

W. Herzberg, *Über eine neue, einfache Methode zum Nachweis der Harzleimung im Papier.* Nach einer Kritik der Verff. von HOYER, der Charlottenburger Versuchsanstalt von MORAWSKI und von WIESNER beschreibt Vf. eine neue Methode, die überaus einfach ist. Versucht man, aus einem mit Harz geleimten Papier einen Fettfleck durch Waschen mit Ä. zu entfernen, so erscheint, soweit der Ä. geflossen ist, stets ein Rand, der im durchfallenden Licht hell und durchscheinend ist und von dem Harz der Leimung herrührt. Dieser Rand erscheint stets auf Papier, wenn dieses nur mit Harz, oder auch mit Harz und tierischem Leim zusammen, geleimt ist, während rein tierisch geleimte Papiere keinen Rand hinterlassen beim Betupfen mit Ä. — Ausführung: Man schneidet aus dem Papier ein handgroſses Stück heraus legt es auf eine hohle Unterlage und läſst aus einer Tropfflasche 4—6 Tropfen Ä. auf die Mitte des Blattes fallen. Bei harzgeleimten Papieren zeigt sich nach dem Verdunsten des Ä. ein mehr oder weniger deutlicher Harzrand, eventuell erst nach Wiederholung des Verfs., wenn Papiere mit gemischter Leimung vorliegen. Nur einmal beobachtete Vf., daſs sich das Harz über die ganze benetzte Fläche fleckig abgelagert hatte. Zuweilen tritt, namentlich bei Wiederholung der Probe, so viel Harz aus dem Papier heraus, daſs sich am Rand ein kleiner Wulst bildet, der an seiner klebrigen Beschaffenheit leicht als Harz zu erkennen ist. Die Erscheinung tritt am stärksten bei Konzeptpapieren u. unter diesen wiederum am ausgeprägtesten bei den schlechteren Sorten auf. — Vf. empfiehlt seine Probe zumal für Unters. von Büchern, Handschriften, Landkarten, da man diese direkt dem Vers. unterwerfen kann, ohne diese durch den Harzrand, den die Probe erzeugt, zu entwerten. — Die HOYER'sche indirekte Methode zur Erkennung der Harzleimung kommt nach Ansicht Vfs. nicht mehr in Frage. Bei gefetteten Papieren bleibt nur die MORAWSKI'sche Rk. auf Harz übrig, die bekanntlich auch die Harzöle liefern. Bei gefärbten Papieren hat man je nach dem Verhalten des Farbstoffes die Wahl zu treffen unter den verschiedenen Reagenzien. (MTBerl. **10**. 80—85.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

W. Jettel, *Über die Einführung der Phosphorfabrikation in Deutschland.* Phosphor wird bisher weder in Deutschland noch in Österreich-Ungarn hergestellt. Bis zum Jahre 1882 hatte die engliche Fabrik in Oldbury fast das alleinige Monopol, und 1 kg P kostete 4,8 M. Der Preis sank darauf infolge der Konkurrenz der französischen und russischen Fabriken bis auf 2,8 M, erhöhte sich aber in letzter Zeit infolge einer Einigung der englischen und französischen Fabriken wieder auf 4,40 M. Die Einfuhr nach Deutschland betrug in den Jahren 1889—1891: 2668, 1972 und 1472 Mtr.-Ztr., die Ausfuhr 989, 553 und 458 Mtr.-Ztr. Von der Einfuhr im Jahre 1891 kamen 1579 Mtr.-Zt. aus England, 125 aus Frankreich und 110 aus der Schweiz, die wohl auch aus Frankreich stammen. Die Ausfuhr ging hauptsächlich nach Österreich-Ungarn. Nach Abzug der Ausfuhr erhält man für Deutschland in den Jahren 1889—1891 einen P-Verbrauch von 1679, 1419 und 1384 Mtr.-Ztr. Der deutsche Konsum ist zurückgegangen, weil in Japan, Brasilien etc. Zündwaren neuerdings hergestellt werden, während Deutschland solche früher dorthin exportierte. Eine deutsche Phosphorfabrikation würde in Deutschland einen sicheren Absatz von 1000 Mtr.-Ztr. finden, und einen etwa gleich groſsen in Österreich-Ungarn. — Vf.

fordert die deutsche Industrie auf, die P-Fabrikation selbst in die Hand zu nehmen. (ChZ. **16**. 919—20.) HEFELMANN.

A. Arche, *Einfluſs der mechanischen Bearbeitung des Aluminiums auf seine Angreifbarkeit durch chemische Agentien.* Die ausführlichen Unterss. Vfs. mit Neuhausener Al beziehen sich auf die verschiedenen Handelsformen des Al. Verwendet wurde das Al in Stücken, Blech und Draht, gegossen, gewalzt, gezogen und kalt geschmiedet, endlich auch in Form von Gebrauchsgegenständen. Der Gang der Unters. war im allgemeinen ähnlich demjenigen von RUPP. Als chemische Agentien kamen zur Verwendung: 5%ige Essigsäure, Rotwein mit 0,5% Säure, W. von 17 deutschen Härtegraden, Rum, Milch, Goulaschkonserve, 2%ige Weinsäure, 0,5%ige Na_2CO_3-Lsg., 1%ige NaCl-Lsg., Weiſswein mit 0,7% Säure und endlich Kaffee- und Theeaufguſs. Hierbei ist zu bemerken, daſs die Nahrungsmittel nur so lange mit dem Metall in Berührung blieben, als dies den praktischen Bedürfnissen des Lebens entspricht. Die Ergebnisse waren in allen Stücken gleich günstig wie die von RUPP. Dabei zeigte sich, daſs mit steigendem Si-Gehalt die an sich geringe Angreifbarkeit des Metalles wächst, und fernerhin, daſs geschmiedetes Al am meisten widerstandsfähig ist. — Verss. über die Einw. des Meerwassers auf Al sollen folgen. (D. **284**. 255—56. Triest. Lab. d. Staatsoberrealsschule.) HEFELMANN.

H. W., *Fortschritte der Aluminiumindustrie.* Vf. berichtet über die wichtigsten neueren Verwendungen des Al in den Gewerben und in der Industrie. Seit dem Preisrückgange am Ende des Jahres 1891 ist Al in Bezug auf gleiche Voll. nur noch etwa 20% teurer als Cu und bereits etwas billiger als Sn. Al gewinnt seit der Ausstellung eines Naphtabotes aus Al durch die Aluminium-Ind.-A.-G. in Neuhausen (Erbauer: ESCHER, WYSS u. Co. in Zürich) auf der Frankfurter elektrischen Ausstellung als Schiffsbaumaterial immer mehr an Bedeutung. Ein Franzose schlägt Segelyachten aus Al vor u. vergleicht 3 Schiffe von je 10 t Deplacement, von denen das erste ganz aus Holz, das zweite aus Stahl, das dritte aus Al gebaut ist, und berechnet, daſs sich die Geschwindigkeiten dieser drei Schiffe wie 1 : 1,03 : 1,16 verhalten. Im Maschinenbau verwendet man eine Legierung von Al mit 17% Al zum Gusse von Dampfmaschinenschiebern, im Apparatenbau zur Darst. von Leim- u. Wachsschmelzkesseln in der Uhrenindustrie zur Herzstellung von Uhrgehäusen und in der Lithographie als Ersatz der Lithographiesteine. In Form von Mannesmannröhren dient es zu mancherlei Gebrauchsgegenständen: Griffen u. Stielen für Pinsel, Bürsten etc., zu Spazierstöcken, Stühlen etc. Die Wiener und Offenbacher Metallindustrie verwenden Al in hervorragendem Maſse für kunstgewerbliche Gegenstände. Al-Bronze ist zwar im Guſs gegen Druck schwer dicht zu erhalten, bildet dagegen im gewalzten und geschmiedeten Zustande ein sehr festes, nicht rostendes Material, das im Marine-, Torpedo- und Telegraphenwesen vielfach verwendet wird. Sie ist das Material des sogen. Doppelbronzedrahtes für Telephonleitungen, der aus einer Seele von Aluminiumbronze mit einer Cu-Umhüllung besteht. 5%ige Bronze ist auſserordentlich widerstandsfähig gegen Oxydation in der Rotglut und wird im O-Strome nach H. Schiff 17,6 mal weniger oxydiert als Cu, wobei die Oxydschicht als Schutzdecke auf dem Metall bleibt. Bei Verss., das Al als Raffinationsmittel in der Eisen- und Stahlindustrie zu verwenden, hat sich u. a. ergeben, daſs es in der Coquille bei Darst. von Walzblöcken schon in einer Menge von 0,004% ausgezeichnet wirkt, nicht so gut dagegen bei Zusatz in der Pfanne. J. O. ARNOLD fand, daſs bei Zusatz von Al zu Stahlgüssen nicht, wie neuerdings behauptet wurde, Temperaturerhöhungen von mehreren 100° eintreten, und zeigte weiterhin, daſs die Blasenräume, soweit es sich um CO handelt, vom Al zerstört werden, da CO durch Al zu C reduziert wird. Beim Eisengusse ist Al-Zusatz da vorteilhaft, wo es auf Dichte gegen hohen Druck ankommt; auf 100 kg Eisen nimmt man 200 g

Al, die man in flüssigen Zustande mischt. Man wartet, bis das Eisen orangegelb geworden ist und sich eben eine dünne Haut auf dem Spiegel zu bilden beginnt, entfernt dann die Haut und vergiefst mit der Vorsicht, dafs der Einguſs stets voll gehalten wird. (D. **284**. 253—55.) HEFELMANN.

J. von Schröder u. **J. Pässler** u. **C. K.**, *Über die Gerbstoffabsorption der Haut.* Nach KNAPP ist Leder keine chem. Verb. von Gerbstoff und Haut, sondern besteht aus mehr oder weniger isolierten Fasern der Bindegewebesubstanz, deren Zusammenkleben durch mechanische Zwischenlagerung von pflanzlichen Gerbstoffen, Fetten, Salzen u. dgl. verhindert wird. Dieser Ansicht entsprechend zeigen die Fasern des Bindegewebes ein analoges Verhalten gegenüber Gerbstoffen, wie pflanzliche und tierische Fasern gegen Farbstoffe. MUNTZ dagegen und viele Praktiker halten das lohgare Leder für eine chemische Verb. der Hautsubstanz mit Gerbstoff oder dessen Spaltungsprodukte, weil erstens W. dem lohgaren Leder den aufgenommenen Gerbstoff nicht wieder quantitativ entziehe, und weil zweitens das Verhältnis des durch eine gleiche Menge Haut aufgenommenen Gerbstoffes stets dasselbe bleibe. Vff. bemerken im Voraus, dafs die von MUNTZ u. SCHÖN vorher mit Ä. u. A. extrahierten Lederproben in ihrer Zus. doch noch erheblich voneinander abweichen. — Die Verss. der Vff. betreffen die Rohgerberei und bestätigen vollauf die Annahme KNAPP's. — Zu ihren Verss. benutzten Vff. gereinigte, gemahlene Hautblöfse und Tanninlsgg. aus Acid. tannic. leviss. I. von TROMMSDORF. Die Hautblöfse enthielt 16,76% W. und 0,94% Asche, das Tannin 12,63% W. und 0,75% Asche. N-Bestimmungen in der Blöfse lehrten, dafs der N-Gehalt, auf aschefreie Trockensubstanz berechnet, nahezu völlig konstant 17,82% beträgt und nicht variiert, wie viele Lehrbücher fälschlich angeben. — Bei den einzelnen Versuchsreihen wurden je 5,0 g lufttrockne gemahlene Blöfse mit Tanninlsgg. von bekannter zunehmender Konzentration in einem Kolben einen Tag lang unter oftmaligem und kräftigem Schütteln behandelt. Die Menge des auf diese Weise absorbierten Tannins wurde entweder aus dem N-Gehalt der Blöfse oder durch Verdampfen der Vers.-Lsg. ermittelt, und zwar nach beiden Methoden mit nahezu völlig übereinstimmenden Werten. Es ergab sich nun, dafs mit zunehmender Konz. der Tanninlsg. die Menge des von der Blöfse absorbierten Tannins zunimmt und schliefslich wieder abnimmt, um ein scharf fixiertes Minimum zu erreichen, und zwar gleichgültig, ob bei der Versuchsausführung die Blöfse nach der Absorption des Gerbstoffes von der mechanisch anhaftenden Tanninlsg. befreit wurde oder nicht. Als Endergebnis der Unterss. stellte sich also heraus, dafs Haut aus Tanninlsgg. Tannin absorbiert, dessen Menge vollständig von der Konz. abhängig ist. Die Absorption von Gerbstoff ist aber nicht proportional der Konz., sondern es erfolgt nur im Anfange mit steigender Konz. eine Zunahme der absorbierten Tanninmenge bis zu einem Maximum, dann zeigt sich wiederum eine Abnahme bis zu einem konstanten Minimum. Das Maximum wird bei 2%ig. Tanninlsg. erreicht und die Menge des von 100 Tln. absolut trockener, aschefreier Blöfse absorbierten chemisch reinen Tannins beträgt, direkt bestimmt 80,8 Tle. und aus dem N-Gehalt des Leders berechnet 79,5 Tle. Bei 5%ig. Lsgg. und noch mehr konz. Lsgg. und noch mehr konz. Lsgg. wird eine geringere, aber nahezu konstante Menge Tannin niedergeschlagen: auf 100 Tle. Blöfse 55 Tle. Tannin. — Diese Ergebnisse decken sich vollständig mit der Praxis des Gerbers, der, um viel Tannin in das Leder zu bringen, die Blöfsen zunächst „in den Farben" in sehr verd. Gerbstofflsgg. und dann erst in systematisch verstärkte Gerbebrühen bringt, die 1—2% Gerbstoff enthalten. (Schluſs folgt.) (D. **284**. 256—61. Tharandt.) HEFELMANN.

Patente.

J. B. Alzugaray, London, *Verbesserungen in der Darstellung von schwer schmelzbaren Materialien.* Die Fütterung der Tiegel soll aus gepulvertem Koks oder Graphit hergestellt werden, der äufsere Mantel aus Mischungen verschiedener schwer schmelzbarer Stoffe, wie Schmirgel, Asbest, Kreide, Kalkstein, Graphit, Retortenkohle, Bauxit, Quarz, Magneteisen, feuerfester Thon, Kaolin oder Magnesit. Die feingepulverten Materialien werden mit etwa 10% ihres Gewichtes Teer oder einem ähnlichen Prod. gemischt und geformt. Es kann auch zwischen der äufseren u. der inneren Schicht eine dritte aus einem billigeren unschmelzbaren Material bestehende Schicht eingeschoben werden. (EP. 21 212. 10/1. 91; JSI. **11**. 443.) BODL.

F. M. Lyte, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Chlor.* Man stellt nach irgend einem Verfahren aus natürlichen oder Abfallchloriden HCl dar und behandelt diese mit Bleioxyd, Acetat oder Nitrat behufs Darstellung von Bleichlorid; letzteres kann man auch durch Kochen von Bleioxyd mit Chlorammonium erhalten. Das Bleichlorid unterwirft man im geschmolzenen Zustande der Elektrolyse mit Anwendung einer Anode von Kohle und einer Kathode von Kohle oder von geschmolzenem Blei u. erhält dann Chlor und metallisches geschmolzenes Blei, welches kontinuierlich abfliefst. (EP. 4068. 6/3. 91; JSI. **11**. 433.) BODL.

W. Mills, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Alkali.* Geschmolzenes Chlornatrium soll bei Behandlung mit einem Gemisch aus etwa gleichen Teilen Wasserstoff und Kohlenoxyd in Bessemerconvertern oder eisernen Pfannen HCl abgeben und in ein Gemisch von Natriumoxyd und Kohle übergehen, aus welchem ersteres durch Oxydation des Kohlenstoffes mittels eines h. Luftstromes rein erhalten. oder Ätznatron durch Auflösen, Filtration und Eindampfen gewonnen werden kann, (EP. 4661. 16/3. 91; JSI. **11**. 433.) BODL.

F. Ellerhausen, Hebburn-on-Tyne, *Verbesserungen in der Behandlung von Sodarückständen.* Die hauptsächlich aus den Sulfiden von Eisen und Natrium bestehenden Rückstände werden entweder im feuchten Zustande in einem geschlossenen Gefäfs mit CO_2 behandelt, oder im trockenen Zustande im Muffelofen geglüht. Im ersteren Falle entsteht H_2S, im letzteren SO_2. Das entstandene Gemisch von Natriumcarbonat und Eisenoxyd wird behufs Darst. von Natriumferrat erhitzt. (EP. 20 012. 8/12. 90; JSI. **11**. 433.) BODL.

T. D. Nicholls, **C. James**, Swansea, und die **Cap-Kupfercompagnie Limited**, *Verbesserte Methode zur Extraktion von Kupfer aus Erzen oder Verbindungen desselben.* Das Verfahren beruht auf der Reduktion von Kupferoxyden durch Schwefelkupfer in einem reduzierenden Ofen. Ein Teil Kupferstein, am besten mit 76—78% Kupfer wird in einem Luftstrom geröstet, bis das Kupfer in Cupri- oder Cuprooxyd vorzugsweise in letzteres übergegangen ist und wird dann mit einer äquivalenten Menge zerkleinerten Kupfersteins gemischt und in einem geschlossenen Ofen erhitzt, wobei sich der Schwefel mit dem Sauerstoff vereinigt und als SO_2 weggeht, während das geschmolzene Kupfer in die Gufsform abfliefst. Der Prozefs soll nur die Hälfte der gewöhnlichen Kosten verursachen, die flüchtigen Verunreinigungen des Steins sollen durch die Entwicklung von SO_2 leichter ausgetrieben werden, die nicht flüchtigen Verunreinigungen sollen bei Anwendung eines Flufsmittels leicht abgeschieden werden und die Schlacke und die Ofensau soll weniger Kupfer enthalten als beim gewöhnlichen Prozefs. Der Prozefs gelingt besser mit reichen Erzen, giebt aber auch noch mit solchen von nur 50% gute Resultate. (EP. 18 898. 21/11. 90; JSI. **11**. 443.) BODL.

W. Watson und **E. Bentz**, Manchester, *Verfahren zur Darstellung gewisser Chromverbindungen für Färberei und Druckerei.* Chromacetat, basisches Acetat und Sulfit oder Gemische dieser Salze im reinen Zustande oder vermischt mit neutralem und basischem Chromsulfat werden durch Reduktion von Natriumchromat oder Dichromat mit SO_2 oder Natriumsulfit in Gegenwart geeigneter Säuren, namentlich von Essigsäure dargestellt. Für eine Reihe solcher Präparate werden spez. Herstellungsvorschriften gegeben. (EP. 3385. 24/2. 91; JSI. **11**. 430—31.) BODL.

C. H. Curtis, London, und **G. G. Andrè**, Dorking, *Verbesserungen in Explosivstoffen.* Um einen Explosivstoff von beliebig variabler Stärke darzustellen, der gleichzeitig gegen atmosphärische Einflüsse geschützt ist u. gröfsere Kohäsion besitzt, behandelt man Schiefsbaumwolle mit einer warmen Lsg. von Gelatine, so dafs die Fasern nach dem Erkalten mit einer dünnen Gelatinschicht bedeckt sind; die letztere wird durch Behandlung mit Gerbsäure gegen Fäulnis geschützt u. unlöslich gemacht. Die Schicht soll das Gewicht der Nitrocellulose um 5—10%, je nach der gewünschten Explosionskraft vermehren. (EP. 5821. 4/4. 91; JSI. **11**. 456.) BODL.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Trisazofarbstoffen.* Die in der Patentschrift Nr. 57 331 beschriebenen Trisazofarbstoffe, welche entstehen, wenn man die Diazoverbindung der gemischten Farbstoffe aus 1 Molekül Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. Salicylsäure u. 1 Mol. α-Naphtylamin auf Naphtolsulfosäuren einwirken läfst, werden in der Weise leichter löslich gemacht, dafs man die genannten gemischten Disazofarbstoffe vor dem Weiterdiazotieren sulfuriert. Die so erhaltenen leicht löslichen Farbstoffe besitzen wesentlich andere Nuancen, als die nicht sulfurierten Produkte, und zwar färben dieselben ungebeizte Baumwolle direkt braunschwarz bis graugrün. Als dritte Komponenten werden hier aufser den gebräuchlichen Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren auch die nicht sulfurierten Amine und m-Diamine angewendet. (Pbl. **13**. 430. DRP. 61 950. 6/1. 91. — II. Zus. Pat. zu 57 331. 13/7. 90.; C. **91**. II. 512 u. I. Zus. Pat. zu 61 949; C. **92**. II. 192.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-p-oxybenzoësäure.* Das Verfahren des Hauptpatentes wird in der Weise abgeändert, dafs einerseits an Stelle der $\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure diejenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren als Komponenten angewendet werden, welche beim Verschmelzen der Naphtoldisulfosäuren R und G (Patent Nr. 3229) u. S (Patent Nr. 40 571) erhalten werden. Andererseits kann an Stelle von α-Naphtylamin, als mittlere Komponente, α-Amido-β-naphtoläther treten. Die Darstellung dieser sekundären Disazofarbstoffe ist der im Hauptpatent angegebenen analog; die Kombination mit Amidonaphtoläther geschieht am besten in essigsaurer Lsg. und bei ca. 50°. Die Nüancen der neuen Produkte bewegen sich zwischen rotviolett u. blauschwarz. Beim Druck auf Chrombeizen werden die gleichen Töne erzeugt wie auf chromierter Wolle. (Pbl. **13**. 384. DRP. 62 003. 28/1. 90. — Zus. Pat. zu 55 649. 21/5. 89.; C. **91**. II. 334.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus der Diamidonaphtalin-β-disulfosäure.* Bei der Einwirkung der Tetrazoverbindung der Diamidonaphtalin-β-disulfosäure des Patents Nr. 61 174 auf α-Naphtylamin entsteht ein als Naphtylenviolett bezeichneter Farbstoff, der eine grofse Affinität zur animalischen u. vegetabilischen Faser besitzt, jedoch wegen seiner Säureempfindlichkeit keine direkte Verwendung gestattet. Derselbe läfst sich jedoch aufs neue diazotieren und mit Phenolen, Aminen und deren Sulfo- und Carbonsäuren zu wertvollen Farbstoffen vereinigen. Dieselben können auch auf der mit Naphtylenviolett gefärbten Faser erzeugt werden, ein Verfahren, das z. B. für die als Farbstoffe unlöslichen Produkte aus den Naphtolen angewendet wird. Die Nüancen der auf diese Weise dargestellten Farbstoffe schwanken von grau, braun bis blauschwarz. (Pbl. **13**. 384. DRP. 62 075. 3/9. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.* An Stelle der im Patent Nr. 60 440 verwendeten sekundären Amine können auch die alkylierten β-Naphtylamine, Monomethyl- und Monoäthyl-β-naphtylamin als Komponenten angewendet werden; man erhält dadurch reine grünlich-blaue Produkte. Die Darstellung geschieht in der Weise, dafs man die Diazoverbindungen der Amidonaphtalinazosulfosalicylsäure, bezw. Amidonaphtalinazosulfokresolcarbonsäurefarbstoffe in eine salzsaure Lösung von Monomethyl-, bezw. Monoäthyl-β-naphtylamin einlaufen läfst und unter Zusatz von essigsaurem Natron einige Zeit stehen läfst. Die so dargestellten Farbstoffe eignen sich namentlich zum Färben von chromgebeizter Wolle. (Pbl. **13**. 384. DRP. 62 132. 6/10. 89. — II. Zus. Pat. zu 51 504. 28/3. 89.; C. **90**. II. 191 u. I. Zus. Pat. zu 60 440; C. **92**. I. 511.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.* Wertvolle blauschwarze Beizenfarbstoffe für Wolle entstehen bei Anwendung von Amidonaphtolsulfosäure G als Komponente unter Benutzung des durch Patent Nr. 51 504 geschützten Verfahrens. Wegen der Doppelnatur der Amidonaphtolmonosulfosäure kann hier die Kombination sowohl in essigsaurer als in alkalischer Lösung vorgenommen werden. Doch haben sich nur die beim Kuppeln in alkalischer Flüssigkeit gewonnenen Produkte als brauchbar erwiesen. Zur Anwendung kommen die Amidoazoverbindungen aus o-Amidosalicylsäure, p-Amidosalicylsäure und o-Amido-m-kresolcarbonsäure mit α-Naphtylamin. (Pbl. **13**. 385. DRP. 62 134. 1/3. 90. — IV. Zus. Pat. zu 51 504. 28/3. 89.; C. **90**. II. 191 u. III. Zus. Pat. zu 62 133 vorstehend.)

R. Nietzki, Basel, *Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazodinitrodiphenylamin und seinen Analogen.* Statt der im Hauptpatent benutzten Einwirkungsprodukte von Dinitrochlorbenzol auf Phenylen- und Toluylendiamin können auch die aus Dinitrochlorbenzol und Xylylendiamin erhaltenen Dinitroamidophenylxylylamine als Ausgangsprodukte für die Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden. Namentlich liefert das m-Diamido-m-xylol (F. 140°) ein Produkt, aus dem Azofarbstoffe von schön ponceauroter Nüance und grofser Walkechtheit erhalten werden. Zur Kombination werden die gebräuchlichen Naphtolsulfosäuren angewendet. (Pbl. **13**. 430. DRP. 62 151. 27/5. 91. — Zus. Pat. zu 59 137. 13/12. 90.; C. **92**. I. 357.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen aus der Nitrosomonobenzylanilinsulfosäure.* In analoger Weise, wie die Nitrosoverbindungen der Benzylanilinsulfosäuren des Hauptpatentes mit Resorcin und Dioxynaphtalin sich zu Farbstoffen vereinigen, reagiert auch die Nitrosoverbindung der Monobenzylanilinsulfosäure mit diesen Körpern. Dieselbe wird am besten aus dem durch Einwirkung von Natriumnitrit zunächst entstehenden Nitrosamin erhalten, indem man dieses mit konzentrierter Salzsäure übergiefst. Die Darstellung der Farbstoffe geschieht nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren; sie besitzen eine etwas rötlichere Nuance, als die des Hauptpatentes, und färben chromgebeizte Wolle im sauren Bade blauviolett bis bräunlich. (Pbl. **13**. 430. DRP. 62 174. 3/7. 90. — Zus. Pat. zu 59 034. 28/5. 90.; C. **92**. I. 551.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von Anilidoisonaphtylrosindulin und einer Sulfosäure desselben.* Als Nebenprod. entsteht bei der Rosindulinschmelze ein blauer Farbstoff, das Anilidoisonaphtylrosindulin. Dasselbe bildet sich in reichlicher Menge beim Erhitzen verschiedener Nitroso-α- und β-naphtylaminderivate mit salzsaurem α-Naphtylamin in Anilinlösung auf dem Wasserbad. Durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 85° oder mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt bei gewöhnlicher Temperatur entstehen blaue Farbstoffe, welche Wolle indulinartig anfärben; die Ausfärbungen auf Seide zeichnen sich durch Lichtechtheit und stark, rote Fluorescenz aus. (Pbl. **13**. 431. DRP. 62 179. 26/3. 91.)

C. Krawutschke, Breslau, *Stempelfarbe für Fleischwaren.* Die Stempelfarbe besteht aus einem konz. alkohol. Auszug von Domingoblauholz und Alkannawurzel, welcher mit Salicylsäure, Gallussäure und Glycerin versetzt ist. Dieselbe zeichnet sich dadurch aus, dafs sie nicht verwischt, nicht abfärbt und leicht trocknet. (Pbl. **13**. DRP. 62 046. 7/7. 91.)

O. B. Fahnehjelm, Stockholm, *Darstellung von Gasglühkörpern.* Um Glühkörper für Gasglühlicht, bestehend aus den Oxyden des Magnesiums, Calciums, Berylliums und Zirkoniums, einzeln oder mehrere im Gemisch, feuerbeständiger zu machen, versieht man dieselben mit einem aus den Oxyden der Schwermetalle, Chrom, Wolfram, Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer, hergestellten Überzuge, oder mit einem aus den Oxyden der Schwermetalle, Chrom, Wolfram, Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer, in Verbindung mit den Oxyden von Zirkonium, Beryllium, Lanthan, Yttrium, Erbium u. Thorium hergestellten Überzuge, wobei in jedem Falle ein oder mehrere Oxyde der ersten Gruppe je in Verbindung mit einem oder mehreren Oxyden der zweiten Gruppe angewendet werden können. (Pbl. **13**. 408. DRP. 62 020. 27/9. 90.)

Schlufs der Redaktion: den 26. Juli 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. Nr. 7. 17. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Puschl, *Zur Wärmeausdehnung des Wassers.* Es werden Beziehungen zwischen der Zusammendrückbarkeit des W., dem Ausdehnungskoeffizienten desselben bei Temperaturerhöhung u. deren Beeinflussung durch Erhöhung des Druckes abgeleitet. Auch wird auf den Zus. aufmerksam gemacht, der zwischen dem Minimum der Zusammendrückbarkeit des W. und dem Maximum seiner Dichte besteht. Eine Fl., die bei Temperaturerniedrigung ein Maximum der Dichte besitzt, hat bei höherer Temperatur ein Minimum der Zusammendrückbarkeit; das Umgekehrte findet aber nicht statt, d. h. nicht jede Fl., die ein Minimum der Zusammendrückbarkeit bei bestimmter Temperatur besitzt, hat bei niedrigerer Temperatur ein Dichtemaximum. (MCh. **13**. 440—49. [17/3.*].) BODLÄNDER.

Fr. Nothwang, *Luftdruckerniedrigung und Wasserdampfabgabe.* Vf. hat Verss. über den Zusammenhang zwischen Luftdruckerniedrigung und Wasserdampfabgabe seitens des tierischen Körpers angestellt. Nach Beschreibung der befolgten Versuchskautelen, bei denen der hygrometrischen Methode der Vorzug gegeben wurde, wurde zunächst festgestellt, daſs die Ausscheidung des Wasserdampfes bei mittlerer Kost der Versuchstiere, und wenn die Fütterung den Verss. nicht unmittelbar vorausgeht, bei den einzelnen Barometerständen recht gleichmäſsig vor sich zu gehen scheint. Dieselbe ist auſser vom Drucke noch von der Ventilation, Temperatur u. Feuchtigkeit der Luft abhängig. Sie läſst sich ferner auch für kürzere als für die 24stünd. Versuchsdauer ermitteln. In verd. Luft vermag ein lebender Organismus mehr Wasserdampf abzugeben, aber dieses Mehr läſst sich nur bei gröſster Sorgfalt der Experimente wirklich erweisen. Die Wasserdampfabgabe durch die Haut, insoweit es sich um aktives Entreiſsen von W. durch trockne Luft und niedrigen Druck handelt, spielt keine so erhebliche Rolle bei der Änderung des Atmens. (AH. **14**. 336—63. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Eugen Lellmann und **Johannes Schliemann**, *Über die Affinitätsgröſsen der Säuren.* (Zweite Abhandlung.) Zur Ausführung der in der ersten Abhandlung erwähnten Methode zur Bestimmung der Affinitätsgröſsen der Säuren bedarf man vollkommen reinen m-Oxyanthrachinons (F. 305°; von basischen Substanzen durch Dest. über $KHSO_4$ gereinigt), ferner mit verd. Schwefelsäure und W. ausgekochter Glasgefäſse (Abgabe von Salzen aus der Glaswand), über Kalk und $KHSO_4$ destillierten Wassers und chemisch reiner Salze. Zur Anwendung kommen am besten die aus der Säure und Bariumcarbonat durch anhaltendes Erhitzen gewonnenen Barytsalze. Bei Schwerlöslichkeit der letzteren werden dieselben mittels Kaliumsulfat in das Kaliumsalz übergeführt, indem die Kalium- und Bariumsalze des Oxyanthrachinons die gleichen Absorptionsverhältnisse zeigen, was auch für die Natriumsalze gilt. Auch die Ammoniak- und Piperidinsalze des Oxyanthrachinons hatten in der gewählten Spektralregion dasselbe Absorptionsverhältnis. Zur Ausführung der Verss. wurden immer 25 ccm einer $^1/_{500}$ normalen Lsg. von Oxyanthrachinon mit 3, 6, 12, 24 ccm einer Barytsalzlsg. von bekanntem Gehalt in Kölbchen in Rk. gebracht, die Menge des entstandenen Oxyanthrachinonsalzes mittels des HÜFNER'schen Apparates bestimmt und durch Rechnung festgestellt, wie viel Oxyanthrachinon, und wie viel zu-

gesetztes Salz unverändert geblieben sind, und ferner, wie viel Säure in Freiheit gesetzt wurde. Diese Rechnungen werden mit Milligrammäquivalenten im Liter ausgeführt und auf ihre Übereinstimmung mit dem GOLDBERG-WAAGE'schen Gesetz geprüft. Nach letzterem erfüllen, wie schon (1. Abhdlg.) erwähnt, die vier im Gleichgewicht befindlichen Körper folgende Bedingungen:

$$\sqrt{\frac{(\text{Salz der Säure}) \times (\text{Oxyanthrachinon})}{(\text{Oxyanthrachinonsalz}) \times (\text{Säure})}} = \text{Konst.}$$

Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt, aus welchen sich folgende Werte für $\varkappa$ ergeben: für Essigsäure = 14,33; Zimmtsäure = 17,74; Ameisensäure = 61,97; Benzoësäure = 20,71; o-Toluylsäure = 21,91; m-Toluylsäure = 16,47; p-Toluylsäure = 15,22; o-Amidobenzoësäure = 11,40; m-Amidobenzoësäure = 15,56; p-Amidobenzoësäure = 7,60; Nikotinsäure = 43,02; Pikolinsäure = 18,75; Isonikotinsäure = 47,36; Milchsäure = 39,94; α-Oxyisobuttersäure = 37,94; Propionsäure = 11,68; Cinchoninsäure = 61,61. — Der Wert $\varkappa$ für Essigsäure giebt z. B. an, daſs, wenn in der Alkoholmischung gleichviel Äquivalente Oxyanthrachinon, Essigsäure und Base zusammentreffen, $\varkappa$ = 14,33 Äquivalente Acetat und 1 Äquivalent Oxyanthrachinonsalz gebildet werden, oder daſs Essigsäure 14,33mal stärker als Oxyanthrachinon ist. — Ameisensäure ist nach Obigem 4,33mal stärker als Essigsäure. — Die von Vff. hinsichtlich der OSTWALD'schen Zahlen erhaltenen verschiedenen Resultate finden in erster Linie darin ihre Erklärung, daſs OSTWALD in einem anderen Lösungsmittel arbeitete; auſserdem ergaben besondere Verss., daſs das chemische und elektrische Verfahren auch in demselben Lösungsmittel (ca. 50% A.), keinen Parallellismus der Konstanten geben müssen. Zur Gewinnung richtiger Zahlen scheint das von Vff. verwendete optische Verfahren das geeignetste zu sein, da es auf einem einfachen chemischen Umsatz beruht. (A. **270**. 208—35. 4/6. Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Anorganische Chemie.

L. Marchlewski, *Studien über die verschieden gefärbten Salpetersäuren.* (Vgl. **92**. I. 51.) Beim Verdünnen von konz. rauchender roter HNO_3 mit W. erfolgt successive Grünfärbung, Blaufärbung und Farblosigkeit. Der Vf. wollte feststellen, ob die Blaufärbung von der Anwesenheit von salpetriger Säure herrührt, die Grünfärbung aber als Kombinationsfarbe der blauen mit der roten von N_2O_4 bewirkten Färbung. Zu diesem Zwecke wurde durch die verschieden gefärbten Säuren ein CO_2-Strom bis zur Entfärbung geleitet, der darauf konz. H_2SO_4 passierte; in dieser werden N_2O_3 und N_2O_4 absorbiert und aus der Gesamtstickstoffbestimmung, die im Gasvolumeter ausgeführt wurde, und der maſsanalytischen Ermittlung der Reduktion von Permanganat durch die nitrose Säure konnte festgestellt werden, wieviel N_2O_3 und wieviel N_2O_4 durch die CO_2 in die H_2SO_4 übergeführt worden war. Es finden dabei die Rkk. statt:

$$\text{I.}\quad 2H_2SO_4 + N_2O_3 = 2SO_2{<}^{OH}_{ONO} + H_2O,$$

$$\text{II.}\quad H_2SO_4 + N_2O_4 = SO_2{<}^{OH}_{ONO} + HNO_3.$$

Wenn das Verhältnis des maſsanalytisch zu dem gasvolumetrisch ermittelten Stickstoff gleich 1 ist, hat nur die Rk. I stattgefunden, ist es aber 0,5, so erfolgt nur die Rk. II. Die Verss., namentlich mit grüner HNO_3, ergaben das Verhältnis 1, wonach also nur N_2O_3 hätte die Grünfärbung bedingen dürfen, was mit der oben

gegebenen Erklärung nicht übereinstimmt. Die Bestimmung leidet aber an zahlreichen Mängeln, namentlich dem, daſs NO bei der Entfärbung auftritt und nicht in der H_2SO_4 absorbiert wird. Das Stickoxyd wurde direkt nachgewiesen, da der CO_2-Strom nach dem Durchgang durch drei Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 Permanganatlsg. entfärbte. Das Stickoxyd braucht aber nicht primär in den gefärbten Salpetersäuren enthalten gewesen zu sein, es kann auch nach der Gleichung:

$$3HNO_3 = 2NO + HNO_3 + H_2O$$

entstanden sein; daſs reine HNO_3 in der That beim Durchleiten von CO_2 zerfällt, und daſs das NO teilweise ohne Absorption durch H_2SO_4 hindurchgeht, wurde experimentell nachgewiesen. Jedenfalls sind nach der angewandten Methode keine einwandfreien Ergebnisse zu erwarten, um so weniger, als auch HNO_3 durch den CO_2-Strom in die H_2SO_4 übergerissen wird, wodurch eine neue Fehlerquelle entsteht. Die oben gegebene Erklärung des Farbenwechsels beim Verdünnen von roter, rauchender HNO_3 ist also weder bewiesen, noch widerlegt. — Aus der beim Lösen von N_2O_4 in HNO_3 eintretenden Kontraktion (vgl. Lunge und Marchlewski **92**. I. 270) folgert der Vf., daſs das N_2O_4 in der HNO_3 nicht gelöst, sondern damit chemisch verbunden ist. (ZAnorg. **1**. 368—81. Zürich.) Bodländer.

V. H. Veley, *Die Bedingung der Reaktion zwischen konzentrierter Salpetersäure und Metallnitriten.* Bringt man festes Natriumnitrit in konz. HNO_3, so erfolgt nur eine kurze Entw. von salpetriger Säure, und danach bleibt das Nitrat unverändert; erst auf Zusatz von W. erfolgt Zers. des Nitrits unter starkem Aufschäumen. Der Vf. betrachtet diese Erscheinung als ein geeignetes Vorlesungsexperiment zur Begründung des Satzes, daſs die Körper nur in gelöstem Zustande mit einander reagieren. (ChN. **66**. 13. Oxford. 8/7.) Bodländer.

E. Nickel, *Zur Theorie des Schieſspulvers.* Heinr. Debus legt seiner Theorie ein ideelles Schieſspulver zu grunde, das aus KNO_3, C (statt Kohle) u. S besteht u. als Zers.-Prodd. K_2CO_3, K_2SO_4, K_2S_2, CO_2, CO und N liefert. Vernachlässigt man die geringe, ca. 1% betragende Menge des CO, so kann die Zers. des Schieſspulvers durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt werden:

$$xKNO_3 + yC + zS = tK_2CO_3 + uK_2SO_4 + vK_2S_2 + wCO_2 + \frac{x}{2}N_2.$$

Für Schieſspulver bestehen nun folgende drei Grenzfallbedingungen: 1. $t = 0$; 2. $u = 0$; 3. $v = 0$, d. h. allgemein: $f(x, y, z) = 0$. Debus setzt als beliebige Konstante: $x = 16$. Bei graphischer Darst. der genannten drei Grenzfallbedingungen erhält man drei gerade Linien, die ein Dreieck umschlieſsen, das den theoretischen Spielraum für die Mischungsverhältnisse des Schieſspulver darstellt. Jeder Pulversorte entspricht ein Punkt im graphischen Felde, dessen Koordinaten durch y u. z, d. h. die Zahl der C- und S-Atome gegeben sind. Um die Umrechnung der prozentischen in die atomist. Zus. bei einem Schieſspulver zu ersparen, hat Vf. ein für allemal die von Debus ermittelten Grenzfallbedingungen in den prozentischen Maſsstab umgerechnet, wobei es sich zeigte, daſs auch bei prozentischem Maſsstabe die Grenzfallbedingungen lineare Gleichungen sind. Als Abszisse wählte Vf. die % S, als Ordinate die % KNO_3. — Der theoretische Spielraum, in dem % KNO_3 und % S variieren können, wird unter Annahme von C statt Kohle durch ein Dreieck D C B gebildet, wobei entspr. D. 87% KNO_3 und 0% S; C 67% KNO_3 und 21% S; B 82% KNO_3 u. 13% S. Linie D B ist dann der geometrische Ort für alle Pulversorten, die kein K_2S_2, D C der geometrische Ort für solche, die kein K_2SO_4 liefern, u. B C schlieſslich der geometrische Ort für Pulver, die kein K_2CO_3 ergeben. Legt man der Berechnung nicht C, sondern Kohle mit 80% C zu grunde, so ergiebt sich ein Spielraum D′C′B′, dessen Eckpunkte entsprechen: D′ 84% KNO_3 und 0% S;

C' 65% KNO_3 u. 20% S u. B' 81% KNO_3 u. 13% S. Fast alle Pulversorten mit Ausnahme der Sprengstoffe werden von diesem Dreieck D'C'B' umschlossen. (ChZ. **16**. 907.) HEFELMANN.

Gustav Rauter, *Über das Siliciumtetrachlorid.* Vf. giebt zunächst eine Litteraturübersicht über alle das Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$ (vermutlicher F. ca. —102°), betreffende Arbeiten, und gliedern sich diese in: 1. Allgemeines und physikalische Eigenschaften. — 2. Rkk., bei denen Siliciumchlorid entsteht oder entstehen könnte; darunter das beste Darstellungsverfahren aus Siliciummagnesium und Chlor nach L. GATTERMANN. — 3. Einw. von $SiCl_4$ auf Elemente und anorganische Verbb. — Aus früheren Arbeiten und aus jenen des Vfs. ergeben sich hinsichtlich des Verhaltens des Siliciumtetrachlorids (meistens beim Erhitzen mit den betreffenden Substanzen im Rohr) folgende Resultate: 1. Alle untersuchten Oxyde, mit Ausnahme derer des Kohlenstoffes, geben mit $SiCl_4$: *Kieselerde*, SiO_2, wobei jene Oxyde, deren Elemente entsprechende Chlorverbb. liefern, in diese übergeführt werden; diejenigen, bei denen dieses nicht der Fall ist, werden teils in Oxychloride verwandelt, teils reduziert. Auf die so entstandenen niederen Oxyde wirkt dann $SiCl_4$ weiter ein. Die Fähigkeit der Oxyde, sich mit $SiCl_4$ umzusetzen, nimmt in den einzelnen Halbfamilien des periodischen Systems mit steigendem Atomgewicht der Elemente zu. — Beispiele:

a. $2CuO + SiCl_4 = SiO_2 + 2CuCl_2$;

b. Einw. auf PbO_2 in zwei Phasen:

$$2PbO_2 + SiCl_4 = 2PbO + SiO_2 + 2Cl_2;$$
$$2PbO + SiCl_4 = 2PbCl_2 + SiCl_2$$
$$\overline{PbO_2 + SiCl_4 = SiO_2 + PbCl_2 + Cl_2}.$$

c. Einw. auf Chromtrioxyd:

$$4CrO_3 + 3SiCl_4 = 2Cr_2O_3 + 3SiO_2 + 6Cl_2,$$
$$2CrO_3 + SiCl_4 = 2CrO_2Cl_2 + SiO_2,$$
$$2Cr_2O_3 + 3SiCl_4 = 4CrCl_3 + 3SiO_2.$$

2. Die Salze sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren setzen sich mit $SiCl_4$ meist gerade wie ein Gemisch von Säureanhydrid und basischem Oxyd um:

$$SiCl_4 + KNO_3 = KCl + NOCl + SiO_2 + Cl_2;$$
$$SiCl_4 + CuSO_4 = CuCl_2 + Cl_2 + SO_2 + SiO_2;$$
$$3SiCl_4 + 4CuSO_4 = 4CuCl_2 + 2S_2O_5Cl_2 + 3SiO_2;$$
$$2KClO_3 + 3SiCl_4 = 2KCl + 3SiO_2 + 6Cl_2.$$

3. Auf Sulfide wirkt $SiCl_4$ nicht ein. — 4. Bromkalium, resp. Jodkalium geben mit $SiCl_4$ Chlorkalium unter Ausscheidung von Brom oder Jod u. Silicium:

$$2SiCl_4 + 8KBr = Si_2 + 8KCl + 4Br_2.$$

5. Von Elementen wirken S und Fe nicht reduzierend auf $SiCl_4$, dagegen Be, Mg, Zn u. Al. — 6. Auf sauerstoffhaltige, organische Verbb. wirkt $SiCl_4$ folgendermaßen: a. Buttersäure giebt ihr Chlorid; Essigsäure giebt Essigsäurechlorid etc.; b. Phtalsäureanhydrid, Äthyläther u. Buttersäureäthylester werden nicht angegriffen, was überhaupt für den zwei Kohlenstoffatome verbindenden Sauerstoff zu gelten scheint. — $SiCl_4$ ist demnach nicht, wie man gehofft hatte, ein bequemes Mittel, Sauerstoff in den organ. Verbb. durch Chlor zu ersetzen. (A. **270**. 235—66. 4/6. [10/2.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

William S. Lorimer und **Edgar F. Smith**, *Bestimmung des Atomgewichts von Kadmium.* Die Bestimmung stützte sich darauf, daß Kadmiumoxyd in Cyankaliumlsgg. l. ist, und daß das Metall aus der Lsg. durch den galvanischen Strom vollständig ausgeschieden wird. Das Kadmium wurde rein dargestellt, indem reinstes

Metall des Handels in HNO_3 gelöst und die Lsg. des Nitrats mehrfach umkrystallisiert und fraktioniert elektrolysiert wurde. Das nach spektroskopischer Prüfung reine Metall, wovon 27 g aus 1 Pfund erhalten wurden, wurde in HNO_3 gelöst und durch NH_3 und kohlensaures Ammon das Kadmium als Carbonat gefällt. Dieses wurde auf das sorgfältigste gewaschen und durch Glühen bis zum konstanten Gewicht bei Ausschluſs organischer Substanz und Abhaltung der reduzierend wirkenden Flammgase durch einen Asbestschirm in Kadmiumoxyd übergeführt. Von letzterem wurden gewogene Mengen mit Cyankalium in W. gelöst, die Lsg. wurde elektrolysiert und das auf einer Platinschale ausgeschiedene Metall wurde gewogen; die Fl. enthielt nach beendeter Elektrolyse keine Spur von Kadmium. Als Mittel aus neun Verss. ergab sich das Atomgewicht des Kadmiums, bezogen auf O = 16 und auf den leeren Raum reduziert, zu 112,055, das Maximum war 112,182, das Minimum 111,908. (ZAnorg. 1. 364—67. Philadelphia. Univ. von Pennsylvanien.) BODLÄNDER.

Edgar F. Smith, *Über die Einwirkung metallischen Molybdäns und Wolframs auf Lösungen von Silber, Gold und anderen Metallen.* Aus ammoniakalischen Lsgg. von Silbernitrat oder Chlorid schlägt *Molybdän*, welches durch Reduktion von Molybdäntrioxyd im Wasserstoffstrom unter starker Erhitzung dargestellt war, auf ein Atom in Lsg. gehendes Molybdän 6 Atome Silber in Form von glänzenden metallischen Blättchen nieder. Aus Lsgg. von Goldchlorid fällt 1 Atom Molybdän 2 Atome Gold. Fein verteiltes, durch Reduktion des Oxyds im Wasserstoffstrom erhaltenes *Wolfram* fällt ebenfalls 6 Atome Silber; Gold wird aus Chloridlsgg. langsam, aus alkal. Lsgg. schneller niedergeschlagen. Auf neutrale, alkal. oder saure Lsgg. von Bleinitrat wirken Wolfram und Molybdän nicht ein. Quecksilberchlorid wird durch Molybdän zu Chlorür und letzteres allmählich zu metallischem Quecksilber reduziert, durch Wolfram das Chlorid langsam zu Chlorür. Aus Lsgg. von Jodkaliumquecksilber u. Mercurosulfat schlägt Molybdän metallisches Quecksilber nieder; beim Wolfram war die Reduktion unvollständig. Kupfer, Platin, Palladium und Rhodium werden aus Lsgg. ihrer Salze durch Molybdän und Wolfram teilweise, Wismut und Kadmium gar nicht gefällt. (ZAnorg. 1. 360—63. Philadelphia. Univ. von Pennsylvanien 24/6.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

R. Brauns, *Krystallographisch-optische Beobachtungen an Chlor- und Bromzimmtaldehyd.* Beide Verbb. krystallisieren rhombisch, sind isomorph und infolge auſserordentlich starker Dispersion der optischen Axen bemerkenswert. Die Ebene der optischen Axen liegt in der einen Verb. $\perp$ zu der der anderen. Vf. versuchte, die Änderung des optischen Axenwinkels an Mischkrystallen zu verfolgen. Das *Monochlorzimmtaldehyd* (nach ZINCKE, v. HAGEN u. NAAR), $C_6H_5—CH=CCl—COH$ (F. 34°); a : b : c = 0,776 05 : 1 : 1,5264; Flächen: P, $\infty P\breve{\infty}$, 0P. Die Pyramidenwinkel sind (111 : $1\bar{1}1$) 69° 21′, die anderen 43° 46′ und 94° 13′. Ebene der optischen Axen $\infty P\breve{\infty}$, erste Mittellinie c, positiv. Doppelbrechung stark. Dispersion $\varrho < v$. 2E (rotes Glas) = 17°, für Na-Licht 22°, für Tl-Licht 29°, für blaues Glas 38°.

Das *Monobromzimmtaldehyd*, $C_6H_5—CH=CBr—COH$ (F. 72—73°); a : b : c = 0,773 42 : 1 : 1,4975. Flächen: P, $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\breve{2}$, $^1/_2 P\breve{\infty}$, 0P. Die entsprechenden Pyramidenwinkel sind: 69° 0′, 44° 26′, 94°. Die hergestellten Mischkrystalle konnten nicht analysiert werden, weil sich ergab, daſs die aus ein und derselben Lsg. erhaltenen Kryställchen ganz verschiedenes optisches Verhalten zeigten, und sie einzeln zu analysieren, war wegen ihrer Kleinheit nicht möglich. Jedenfalls lieſs sich optisch aus den Krystallen verschiedener Mischungen so viel feststellen, daſs eine Änderung in der Gröſse des Axenwinkels weder für verschiedene Farben gleichmäſsig, noch für

dieselbe Farbe konstant ist. — Der Umstand, daſs die dünnen Blättchen der unters. Verb. im parallelen pol. L. in keinem Azimut auslöschen, veranlaſst den Vf., darauf hinzuweisen, daſs auch andere stark doppelbrechende Krystalle, z. B. Titanit und Calcit, dasselbe Verhalten zeigen, die einaxigen Krystalle in Platten senkrecht zur optischen Axe, die zweiaxigen in Schnitten senkrecht zur ersten Mittellinie bei kleinem Axenwinkel. Wenn eine solche zweiaxige Substanz für eine bestimmte Farbe einen kleinen, für eine andere Farbe einen gröſseren Axenwinkel hat, so löscht sie dann für erstere Farbe weniger aus als für letztere, d. h. das Blättchen erscheint in der Farbe, für welche der Axenwinkel klein ist. Vf. erklärt nun im Zusammenhange hiermit die unvollkommene Auslöschung dadurch, daſs das sogen. parallel polarisierte Licht durch die am Apparate eingeschalteten Linsensysteme bis zu einem gewissen Grade konvergent gemacht sei. (MJa. 1891. II. 12—20.) SAUER.

G. Griner, *Isomerie in der Reihe mit C_6. Dillalyl.* Zur Darst. dieser Verb. bediente sich Verfasser einer Modifikation der WURTZ'schen Methode der Einwirkung von Zinknatrium auf Jodallyl. Die Ausbeute hierbei war 95% der theoretischen, die Eigenschaften des Prod. waren die von WURTZ und anderen Autoren angegebenen. Das Diallyl nimmt vier Atome Brom auf und giebt ein Prod., das man anfänglich als einheitlich ansah, bis es SABANEJEW in zwei bei 64—65° und 54—56° schm. Substanzen zerlegte und daraus schloſs, daſs das Diallyl, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, einen isomeren KW-stoff das Dipropenyl, $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$, enthält. Vf. hat beide Bromide ebenfalls erhalten, glaubt aber, daſs das Diallyl ein einheitlicher Körper von der angegebenen Zus. ist. Dasselbe bildet zwei Bromide, F. 53—54° und F. 64—65°, über deren Existenz man sich durch stereochemische Betrachtungen leicht Rechenschaft geben kann. Die Einw. von HJ auf Diallyl führt nicht allein zu dem bereits von WURTZ beschriebenen flüssigen Mono- und Dijodhydrat, sondern auch zu einem zweiten festen Dijodhydrat, das mit dem ersten isomer ist. Das feste Dijodhydrat schm. bei 44° und geht unter 15 mm Druck bei 133 bis 134° über. Durch Einw. von alkoh. Kali auf Diallylmonojodhydrat erhielt Vf. einen neuen, mit dem Diallyl isomeren KW-stoff, das *Allylpropenyl*, $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, von dem ebenfalls zwei isomere Tetrabromide dargestellt werden können. Die Einw. von alkoh. Kali auf die beiden Dijodhydrate führt dagegen zu dem *Dipropenyl*, $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$, das drei Tetrabromide bildet. Der als *Dipropargyl* bezeichnete KW-stoff, der durch Einw. von alkoh. Kali auf das eine oder das andere Diallyltetrabromid dargestellt wird, ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von zwei isomeren KW-stoffen. Der eine, ein Diacetylen, $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$, für den man den Namen Dipropargyl beibehalten kann, schm. bei —6°, der andere ist noch bei —80° flüssig und wird als *Allylenylallylen*, $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$, bezeichnet. Aufser diesem entdeckte Vf. noch einen vierten KW-stoff, das *Dimethyldiacetylen*, $CH_3{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$, der durch Einw. von alkoh. Kali auf die Dipropenyltetrabromide dargestellt wurde. Dieser KW-stoff ist fest und schm. bei 64°. Durch Addition von Brom entsteht nur ein einziges Tetrabromid.

Alkoh. Kali reagiert auf die meisten dieser KW-stoffe sehr energisch ein. Allylpropenyl wird in Dipropenyl umgewandelt. Es ist dies das erste Beispiel für die intramolekulare Umlagerung eines Äthylen-KW-stoffs unter diesen Umständen. Dipropargyl wird rasch geändert und in Allylenylallylen umgewandelt, das sich polymerisiert. Dimethyldiacetylen fixiert unter dem Einflusse von alkoh. Kali ein Mol. A. und giebt einen Körper $C_8H_{12}O$. Derselbe bildet eine Fl., D_0. 0,8956, von angenehm äther. Geruche. Durch Hydratation des festen Dimethyldiacetylens durch Schwefelsäure oder durch Queckailberchlorid in alkoh. wss. Lsg. entsteht ein Diketon, das *Acetylpropionylmethan*, $CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$. Es ist dies ebenfalls

das erste Beispiel für die Synthese eines Diketons durch direkte Fixierung der Elemente des W. an einem KW-stoff.

Nach einer neuen Methode der Hydrogenation erhielt Vf. aus Akroleïn das *Divinylglykol*, das erste bekannte Glykol, das zweimal die Äthylenfunktion hat: $CH_2{=}CH{-}CHOH{-}CHOH{-}CH{=}CH_2$, von dem verschiedene Derivate dargestellt wurden. (An. [6.] **26**. 305—94. Juli.) SACHSSE.

A. Brochet, *Einwirkung von Chlor auf die Alkohole der fetten Reihe.* 1. *Isobutylalkohol.* Beim Einleiten von Chlor in den A. entsteht unter starker Wärmeentwickelung neben anderen, noch nicht unters. Prodd. *α-Monochlorisobutylaldehyd*, K. 90—91°, D_{15}. 1,086, Fl. von stechendem Geschmack und an Chloral erinnerndem Geruch, reduziert FEHLING'sche und ammoniakal. Silberlsg. und verbindet sich mit Na-Disulfit. Die Konstitution der Verb. ist $(CH_3)_2{=}C{<}\begin{matrix}COH\\Cl\end{matrix}$. Dieselbe wird bestätigt durch die Oxydation mit Permanganat, wobei man zum Teil HCl, CO_2 und Aceton, $.CH_3.CO.CH_3$, erhält, während ein anderer Teil der Verb. *Oxyisobuttersäure*, $(CH_3)_2 : C(OH).CO_2H$, liefert. Das Chlorisobutyral wird bei —20° nicht fest u. giebt bei Abkühlung auf diese Temperatur kein Hydrat. Man kann die Substanz polymerisieren, wenn man sie einige Augenblicke mit dem gleichen Volum Schwefelsäure schüttelt. Das Prod. besteht aus feinen Nadeln, die weifs u. farblos sind, sich in W. nicht l., aber schon unter 100° mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Die Verb. entspricht der verdreifachten Formel: $[(CH_3)_2 : CCl.COH]_3$. Sie schm. bei 107° und sublimiert bei 110°. Bei der Dest. erhält man ohne Rückstand ein stechend riechendes Öl, das alkal. Cu-Lsg. reduziert und nach einiger Zeit wieder krystallisiert. (Cr. **114**. 1538 bis 1541. [27/6.*].) SACHSSE.

J. Herzig, *Über Euxanthonsäure und Euxanthon* (vgl. **91**. II. 300). Um den Nachweis zu führen, dafs die Euxanthonsäure vier Hydroxyle enthält, wurde dieselbe durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das bei 118—119° schm. *Tetraacetylderivat*, $C_{13}H_6(OC_2H_3O)_4O$ übergeführt, welches aus A. in weifsen Blättchen krystallisiert. Bei der Verseifung des Acetylderivates mit H_2SO_4 wird Euxanthonsäure in Euxanthon übergeführt, und von diesem werden 98,9% der berechneten Menge erhalten. Beim Alkylieren giebt Euxanthonsäure nur den vollkommen äthylierten weifsen, in Kali unl. *Tetraäthyläther*, $C_{13}H_6O(OC_2H_5)_4$, F. 93—95°, dem vielleicht eine kleine Menge eines gelben, in Kali unl. Ä. beigemengt ist. Alkoh. Kali wirkt auf den Ä. bei Wasserbadtemperatur gar nicht ein, und auch im geschlossenen Rohr bei 150—160° geht die Rk. nicht wie bei den Quercetinen im Sinne der Zers. in ein Phenol und eine Oxysäure vor sich; es folgt hieraus ein wesentlicher Unterschied zwischen den Quercetinen und den Euxanthonderivaten. — Während sich Euxanthon mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin verbindet, reagiert Euxanthonsäure mit Hydroxylamin, und es entsteht, indem 2 Mol. W. austreten, ein vom Euxanthon derivierendes Oxim, $C_{13}H_9NO_4$, welches weifse, bei 233—235° schm. Nadeln bildet. Auch mit Phenylhydrazin reagiert Euxanthonsäure unter Bildung von Nadeln vom F. 203—205°, die bei der Analyse aber so wenig übereinstimmende Zahlen lieferten, dafs es nicht möglich war, zu entscheiden, ob ein Euxanthon- oder ein Euxanthonsäurederivat vorlag. — Um den Nachweis zu führen, dafs das weifse Monoäthyleuxanthon eine Hydroxylgruppe enthält, wurde das *Acetylmonoäthyleuxanthon*, $C_{13}H_6O_2(OC_2H_5).(OC_2H_3O)$, F. 164—166°, dargestellt, welches aus k. A., in welchem es wl. ist, in weifsen Nadeln krystallisiert. (MCh. **13**. 411—21. [7/4.] Wien. I. Univ.-Labor.) BODLÄNDER.

Gérard, *Vegetabilische Cholesterine.* Vf. zog aus phanerogamen u. kryptogamen Pflanzen Cholesterin aus und fand, dafs die aus den Phanerogamen erhaltenen Cholesterine mit dem Phytosterin von HESSE u. die aus den Kryptogamen erhaltenen

Cholesterine mit dem Ergosterin von TANRET identisch waren. Von Phanerogamen wurde benutzt Lupine, Foenum graecum, Daturasamen und Olivenöl, von Kryptogamen Äthalium septicum und Penicillium glaucum. Die FF. und die spezifischen Drehungen waren für die Cholesterine aus Phanerogamen:

Substanz im Vakuum bei gewöhnl. Temp. getrocknet	—34,4°	132—133°
Substanz bei 100° getrocknet	—36,5°	135°

für die Kryptogamen; die Substanz bei 100° getrocknet:

aus Penicillium glaucum	—143,3°	135°
aus Äthalium septicum	—28°	134,5°

Der von TANRET für F. und α_D angegebene Wert ist 154°, bezw. —114°. Trotz dieser Abweichungen hält Vf., wie oben bemerkt, die Cholesterine aus den beiden Kryptogamen für Ergosterin. (Cr. **114**. 1544—46. [27/6.*].) SACHSSE.

Wilhelm Kalmann, *Zur Kenntnis des Pferdefettes.* Vf. ergänzt die Angaben FILSINGER's (**92**. II. 104) über das Pferdefett.

	Jodzahl d. Fetts.	Verseifungszahl d. Fetts.	REICHERT-MEISSL'sche Zahl	HEHNER'sche Zahl	Jodzahl d. Fettss.
Eingeweidefett	86,1	196,8	1,64	97,8	87,1
Brustfett . .	86,1	195,1	2,14	96,0	83,9

	Säurezahl d. Fettss.	E. d. Fettsäuren	F. d. Fettss. nach POHL	F. bis z. völligen Transparenz i. Röhrchen	Acetyl-Zahl
Eingeweidefett	202,6	37,7°	37,5°	41,8°	14
Brustfett . .	202,7	37,3°	39,5°	43,2°	12

Das geschm. Eingeweidefett ist braungelb, das Brustfett hellgelb. Beim Stehen sondert sich das Fett in einen fl. bleibenden und einen weifsen, festen Anteil. (ChZ. **16**. 922—23. Bielitz. Lab. d. k. k. Staatsgewerbeschule.) HEFELMANN.

R. W. Bauer, *Eine aus Leinsamenschleim entstehende Zuckerart.* Durch Verzuckerung des Rohschleimes mit verd. Schwefelsäure erhielt Vf. eine Lsg., die $[\alpha]_D = + 46{,}135°$ zeigte. Die Phenylhydrazinreaktion ergab schwache Linksdrehung der gelben Lsg., u. die bei 204° schm. Nadeln des Dextrosazons. (LVSt. **40**. 480. 8/7.) SACHSSE.

C. Schulze und **B. Tollens**, *Das Holzgummi und die Pentosane als Bestandteile der inkrustierenden Substanzen der verholzten Pflanzenfaser.* Als Ausgangsmaterial sind die Biertreber geeignet, weil sie durch die Art ihrer Herstellung mehr als manche anderen Materalien frei von vielleicht störenden Substanzen sind, und wegen der weichen zerteilbaren Beschaffenheit der Einw. von Reagenzien weniger Widerstand entgegensetzen, als z. B. das viel härtere Buchen- oder Tannenholz. Um ein von anderen, in sehr schwach wirkenden Mitteln l. Stoffen möglichst freies Material zu bekommen, haben Vff. zunächst Biertreber mit sehr verd. Ammoniak ausgezogen. Holzgummi wird dadurch nicht bemerkbar gelöst. Weder die so behandelten, noch die rohen Biertreber geben mit Salpetersäure Schleimsäure (Prüfung auf die Anwesenheit von Galaktanen), durch Extraktion mit Natronlauge erhält man aus den mit Ammoniak gereinigten Trebern Holzgummi (Pentosan), das durch Hydrolyse in ein Gemisch von Arabinose u. Xylose übergeht. Bei direkter Hydrolyse der durch NH_3 gereinigten Treber mit Schwefelsäure entsteht ebenfalls vorwiegend Xylose und nur wenig Arabinose, Mannose liefs sich nicht nachweisen, so dafs die Abwesenheit von Mannan anzunehmen ist. In dem Rückstande der Hydrolyse war offenbar noch viel Holzgummi enthalten. Säuren wirken also in bezug auf Lsg. des

Holzgummis nicht viel besser als Alkalien. Durch Behandlung des Preſsrückstandes von der direkten Hydrolyse mit Kupferoxydammoniak geht Cellulose und Pentosan in Lsg., das letzte nur unvollständig, da der Rückstand immer noch die Pentosanreaktion giebt. Der Rückstand von der direkten Hydrolyse gab, mit Natronlauge in gelinder Wärme digeriert, ein Holzgummi, das bei Hydrolyse verhältnismäſsig reine Xylose lieferte, auſserdem enthält das Gummi eine allerdings nur kleine Menge von Dextrose gebenden Stoffen. Der Rückstand enthielt immer noch Holzgummi, l. sich aber bei wiederholter Behandlung mit Kupferoxydammoniak fast vollständig auf. Man kann aus diesem Verhalten schlieſsen, daſs Cellulose u. Pentaglykosensubstanz, d. h. das Holzgummi (Xylan) nicht als einfaches Gemenge, sondern in inniger Verb. in der verholzten Zelle vorhanden sind (daneben findet sich als dritter Bestandteil das eigentliche Lignin).

Behandlung von Arabinose und Xylose mit verdünnter Schwefelsäure. Um zu sehen, ob bei Hydrolyse der Pflanzensubstanz mit verd. Schwefelsäure die beiden Pentaglykosen der weiteren Zers. gleichen Widerstand leisten, wurden beide unter denselben Umständen mit verd. Schwefelsäure behandelt. Die Xylose ist danach etwas veränderlicher, als Arabinose, sehr groſs ist die Zersetzbarkeit beider Zucker aber überhaupt nicht. Zersetzlicher aber werden die Pentosen während ihrer hydrolytischen Entstehung aus den Pentosanen sein, denn die Ausbeute leidet sehr, wenn man bei der Hydrolyse nicht vorsichtig arbeitet.

Xylose aus Luffa. Aus Luffa, den Gefäſsbündeln von Luffa cylindrica haben Vff. Xylose erhalten. Man erhält den Zucker leicht von vorzüglicher Reinheit. Die Ausbeute, kaum 1% betragend, steht allerdings wesentlich hinter der aus anderen Materialien zurück. *Xylose* entsteht auch aus *Quittenschleim.*

In gröſserer Menge als früher haben Vff. die Xylose durch direkte Hydrolyse des Weizenstrohes erhalten und zur Unters. der Drehungserscheinungen benutzt. Durch folgende Formeln ist es möglich, für jeden Prozentgehalt der Lsgg. (P.) die betreffende spez. Drehung zu berechnen, für Lsgg. bis 34,3% Xylose:

$$[\alpha]_D = 18{,}095 + 0{,}06986\,P$$

und für Lsgg. von mehr als 34,3% Xylose:

$$[\alpha]_D = 23{,}089 - 0{,}1827\,P + 0{,}00312\,P^2.$$

Die Drehung der Xylose wird etwas von der Temperatur beeinfluſst, so zeigte eine Lsg., die bei 20° $[\alpha]_D$ = 18,909 besaſs, bei 30° 19,628°.

Vff. erwähnen nebenbei einen einfachen *Vakuumapparat zum Verdampfen im Laboratorium*, dessen sie sich zum Verdampfen von durch Wärme leicht zersetzlichen Fll. bedienen. Bezüglich der genaueren Beschreibung und Abbildung wird auf eine in Liebig's Annalen zu erwartende Arbeit verwiesen.

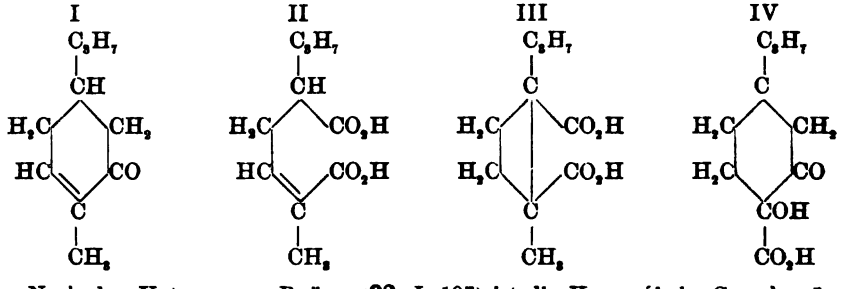
Verschwinden der Zuckerarten in ammoniakalischer Lösung. Es ist den Vff. gelungen, durch den Zusatz von etwas Ammoniak die Erscheinung der Multirotation zum Verschwinden zu bringen. Dextrose zeigt diese Erscheinung beim Lösen in Ammoniak von 20% NH_3 bis abwärts zu 0,1% NH_3, bei Ammoniak von erheblich mehr als 0,1% tritt sogar eine Verminderung der spez. Drehung auf. Hieraus ergiebt sich die Notwendigkeit der Verwendung von ganz ammoniakfreiem W. bei Unterss. über die Drehung. (LVSt. **40**. 367—89. 8/7.) Sachsse.

Béhal und **Desvignes**, *Asbolin.* Braconnot hat aus dem Ruſs eine Substanz ausgezogen, die er als bestimmte N-haltige Verb. ansah und *Asbolin* nannte. Vff. haben aus diesem Asbolin zunächst *Brenzkatechin* und dann ein *Homobrenzkatechin* dargestellt. Von den beiden theoretisch möglichen Homobrenzkatechinen kennt man nur eins, und dieses soll eine Fl. sein, während die Verb., die Vff. aus dem Asbolin erhielten, krystallinisch war, bei 51° schm. und bei 251—252° sd. Indes vermuteten

Vff., daſs hier ein Irrtum vorliegen müsse, und sie stellten daher durch Einw. von HJ auf das bei 219° sd. Kresol das Homobrenzkatechin dar. Dasselbe hatte dieselben Eigenschaften, wie das Homobrenzkatechin aus dem sogen. Asbolin und schm. wie dieses bei 51° u. sd. bei 251°. Es ist demnach irrig, wenn man Homobrenzkatechin als Fl. ansieht. Vff. glaubten, daſs die beiden Phenole, die die Hydroxyle in o-Stellung enthalten, mit Eiweiſs, Gelatine und Alkaloiden die Rkk. des Pyrogallols geben müſsten. Pyrokatechin u. Homobrenzkatechin fällen in konz. wss. Lsg. Eiereiweiſs. Homobrenzkatechin fällt unter denselben Umständen Gelatine. Der Nd. ist in der Wärme l. und erscheint beim Abkühlen wieder. Brenzkatechin fällt Gelatine nicht. Beide Substanzen fällen Chininsulfat gelblich, die Ndd. krystallisieren aus A. (Cr. **114**. 1541—44. [27/6.*].) SACHSSE.

J. Herzig, *Notiz über Fluorescin, Galleïn und Aurin.* Um festzustellen, ob die farblosen Acetylderivate des Phenolphtaleïns und Fluorescins nicht etwa unter gleichzeitiger Reduktion entstanden seien, so daſs die Essigester solche des Phenolphtaleïns oder des Fluoresceïns wären, wurde der *Acetylester des Fluoresceïns* dargestellt; derselbe hat F. 200—202° und unterscheidet sich von dem aus Fluoresceïn dargestellten Acetyläther sehr wesentlich durch das Verhalten gegen Kalilauge, in welchem jener unverseift, dieser aber nur nach der allmählich eintretenden Verseifung l. ist. Das Gleiche findet bei den Acetyläthern des Phenolphtaleïns u. Phenolphtalins statt. Der *Äthylester des Phenolphtalins* hat F. 150—152° u. l. sich in verd. Alkali in der Kälte ohne Verseifung. Der *Fluorescinäthylester* hat F. 195—196°. — Das von BUCHKA beschriebene Zwischenprodukt der Reduktion von Galleïn zu Gallin, das Hydrogalleïn, hat der Vf. beim Arbeiten nach BUCHKA's Vorschrift nicht erhalten können. — Der Vf. ist mit der Unters. des Additionsproduktes von Aurin u. Essigsäureanhydrid, des *Acetylaurins*, beschäftigt. (MCh. **13**. 422—28. [7/4.*] Wien. I. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.* (Achte Mitteilung.) *Über die Camphersäure* von **Richard Braunschweig**. Unter der Annahme der Bildung der Camphersäure aus Campher (I) durch Aufspaltung des Camphermoleküls an der Ketostellung u. Oxydation der Kettenbruchstücke (KEKULÉ'sche Anschauung) sind hauptsächlich zwei Formeln wahrscheinlich, nämlich die KEKULÉ'sche Camphersäureformel (II) und die Diagonalformel (III) (KANONNIKOFF, BREDT). — FRIEDEL faſst die Bildung der Camphersäure als einen einfachen Prozeſs von Hydratation u. Oxydation ohne Ringsprengung auf u. giebt derselben die Formel (IV).

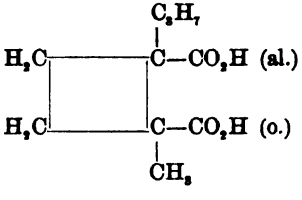


Nach den Unterss. von BRÜHL (**92**. I. 197) ist die KEKULÉ'sche Camphersäureformel (II) unhaltbar, und stimmen alle wesentlichen Thatsachen mit der Diagonalformel des Camphers und der daraus abgeleiteten Diagonalformel der Camphersäure (III) überein, so daſs letztere als vierfach substituierte Bernsteinsäure und gleichzeitig auch als Tetramethylenderivat erscheint. Gegen die von FRIEDEL vertretene Auffassung der Camphersäure als einer Oxyketomonocarbonsäure sprechen u. a. folgende

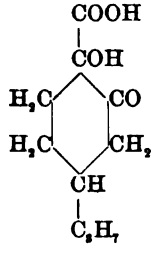
Thatsachen: 1. Camphersäure wird beim Behandeln mit Natrium und A. nicht reduziert, überhaupt nicht verändert; auch beim Erhitzen der in Cumol gelösten Säure mit Natrium trat eine Reduktion nicht ein. — 2. Weder die freie Camphersäure, noch deren Ester geben mit Hydroxylamin, resp. Phenylhydrazin ein Oxim, resp. Hydrazon. — 3. Natriumdisulfit setzt aus neutralem camphersauren Natrium lediglich die Camphersäure in Freiheit. — 4. Camphersaures Natrium reduziert nicht FEHLING'sche Lsg. — 5. Phosphorpentachlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf den neutralen Äthylester der Camphersäure nicht ein. — 6. Der neutrale Äthylester der Camphersäure wird bei gleichzeitiger Einw. von Natrium und Kohlensäure selbst bei Siedetemperatur der äther. Lsg. nicht verändert. — Aus 1—6 ergiebt sich das Nichtvorhandensein einer Ketogruppe in der Camphersäure. — 7. Die Camphersäure bildet zwei Reihen isomerer Monalkylester, eine sogenannte Ortho- und eine sogen. Alloverb., welche beide in Soda unter CO_2-Entwicklung löslich sind. Beide Hydroxyle der Camphersäure haben demnach einen sauren und nicht einen alkohol. oder phenolartigen Charakter. — 8. Camphersäure giebt beim Ätherifizieren mittels Chlorwasserstoffes Dialkylester. — 9. Beim Digerieren der wss. Lsg. in der Wärme vereinigt sich 1 Mol. Camphersäure mit 1 Mol. Soda. — Letztere Thatsachen sprechen dafür, daſs die Camphersäure zweibasisch ist. (B. **25**. 1788—96. 13/6. [23/5.] Heidelberg.) WACHTER.

J. W. Brühl, *Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.* (Neunte Mitteilung.) *Über die Ester der Camphersäure* von **Richard Braunschweig**. Wie in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt, bildet die Camphersäure zwei Reihen isomerer Monalkylester, was sich im Einklang mit der Auffassung einer Tetramethylenformel befindet. Die Camphersäure besitzt hiernach zwei asymmetrische und untereinander verschiedenartige Kohlenstoffatome, welche mindestens sechs optisch verschiedene Modifikationen (fünf sind bekannt) der Säure erwarten lassen. Den mit den asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Carboxylgruppen kommen infolge der ungleichartigen Bindung abweichende chem. Funktionen zu, welche sich in den den Eigenschaften der Salze u. Ester zeigen. Bei Unters. der Ester wurden folgende Resultate erzielt. Durch partielle Esterifikation entstehen als saure Ester die Ortho- oder o-Ester, u. bezeichnet Vf. das in der 1. Phase eingeführte Alkyl dem entsprechend mit o-Alkyl. Das in den sauren Ester eingeführte 2. Alkyl heiſst dann Allo- oder al-Alkyl. — Verbb.: 1. *o-Äthyl-al-methylcamphersäureester*, $C_{10}H_{14}(C_2H_5)(CH_3)O_4$ (K. 169,5° bei 33 mm; 276,5—277° bei 746 mm, schwach gelbliches Öl von schwachem, angenehmem Geruch, $D^{22,2}_4$. 1,0528; $[\alpha]_D = + 38{,}43°$), erhalten durch Erhitzen (100°; ca. 5 Stunden, Bombe), des sauren Camphersäure-o-äthylesters (s. BRÜHL **92**. I. 197. 200) (20 g) mit Natrium (2 g), Methylalkohol (32 ccm) und Jodmethyl (16 g); 2. *o-Methyl-al-äthyl-camphersäureester*, $C_{10}H_{14}(CH_3)(C_2H_5)O_4$ (K. 175° bei 38 mm; 278° bei 747 mm, schwach gelbliches Öl von schwachem, aromatischem Geruch, D^{20}_4. 1,0467 mm, $[\alpha]_D = + 45{,}49°$), erhalten durch Erhitzen (100°; ca. 5 Stunden Bombe) des o-Methylesters der Camphersäure mit Natrium, Äthylalkohol u. Bromäthyl, wobei ein nicht unmerklicher Teil des sauren Methylesters in sauren Äthylester umgewandelt wird. Sonach ist der saure Methylester weniger beständig als der entsprechende Äthylester. — Die Isomerie der Körper 1. und 2. zeigt sich aufser an dem verschiedenen Rotationsvermögen auch an dem verschiedenen chemischen Verhalten, indem bei vorsichtiger Verseifung Körper verschiedener prozentischer Zus. entstehen. — Das Verseifungsprod. des o-Methyl-al-äthylesters ist der *al-Äthylester der Camphersäure* $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O_4$ (F. 57°, wasserhelle, rhombische, hemimorphe Tafeln nach A. OSANN, l. in Lg.), welcher aus dem Ester mittels der 2 Mol. KOH entsprechenden Menge alkohol. Kalilsg. (ca. 16%ig) erhalten wurde. o-Äthyl-al-methylester giebt als halbfertiges Verseifungsprod. *Camphersäure-al-methylester*, $C_{10}H_{15}(CH_3)_4O_4$ (F. 86—87°, anscheinend rhombische farblose Stengel oder Tafeln, ll. in Lg., Ä., A. etc.). — 3. Der

o-Methylester der Camphersäure, $C_{10}H_{15}(CH_3)O_4$ (F. 77—78°, K. 223° bei 21 mm, rhombisch sphenoidisch hemiëdrische wasserhelle Tafeln, ll. in Lg., Ä., A.), erhalten durch Esterifizieren mittels Methylalkohol u. gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und Trennen von dem hierbei ebenfalls gebildeten Dimethylester mit Sodalösung, unterscheidet sich von der isomeren al-Verb. auch noch durch die verschiedene Verseifungsgeschwindigkeit. — 4. *Camphersäurediäthylester* (**92**. I. 197), $[\alpha]_D = +36{,}30°$, wird zu al-Äthylester (F. 57°) verseift. — 5. *Camphersäuredimethylester*, $C_{10}H_{14}(CH_3)_2O_4$ (K. 149,5° bei 11 mm; 264° bei 738 mm, fast farblose Fl. von schwachem, aromatischem, etwas bitterlichen Geruch; D^{22}_4 1,0730; $[\alpha]_D = +48{,}16°$), giebt beim Verseifen den al-Methylester (F. 86—87°). — Wie nur ein Alloäthylester, so existiert auch nur ein Allomethylester neben den entsprechenden o-Verbb. — Zum Verständnis aller beobachteten Erscheinungen ist die Auffassung der Camphersäure als einer asymmetrischen Bicarbonsäure vollkommen genügend. Nach der jetzigen Dissociationstheorie der Elektrolyte ist die Stärke oder Affinitätskonstante einer Säure um so gröfser, je leichter sie sich in ihre Ionen spaltet. Jene Säure ist die stärkere oder reaktionsfähigere, welche das schwächer gebundene Wasserstoffion hat. Eine solche stärkere Säure wird sich leichter esterifizieren lassen, und ihr Ester wird auch leichter verseifbar sein, da er auch das Alkyl minder fest gebunden enthält. Hieraus folgt, dafs die zuerst gebildeten o-Ester der Camphersäure weniger beständig u. leichter verseifbar sein müssen, und dafs bei Verseifung der isomeren Dialkylester (s. o.) das zuerst eingetretene Radikal wieder zuerst abgespalten wird. In der Camphersäure ist die Gruppe $CH_2—\overset{|}{C}—CO_2H$ reaktionsfähiger als die komplexere Gruppe $C_8H_7—\overset{|}{C}—CO_2H$, weshalb die erstere die Ortho-, die letztere die Allo-Ester liefert. Hieraus ergiebt sich für die Camphersäure die nebenstehende Formel. In einer Nachschrift stellt Vf. fest, dafs die Camphersäure auch nach den Ergebnissen der Titration eine echte zweibasische Säure ist. (B. **25**. 1796—1813. 13/6. [23/5.] Heidelberg.) WACHTER.



A. Haller, *Säurefunktion der Camphersäure*. FRIEDEL schreibt der Camphersäure die dreifache Funktion einer Säure, eines Ketons und Alkohols zu und stellt sie durch die nebenstehende Strukturformel dar, während die meisten anderen Forscher sie einfach als $C_8H_{14}(COOH)_2$ betrachten. Viele Derivate der Camphersäure lassen sie in der That mit Bernsteinsäure u. Phtalsäure verwandt erscheinen. Die Eigenschaft der Camphersäure, sich gegen Schwefelsäure wie Glykolsäure, Milchsäure, Citronensäure zu verhalten, erlaubt andererseits, sie mit diesen Säuren in Verb. zu setzen. Vf. ging bei seinen Verss. zur Aufklärung der Beziehungen der Camphersäure von dem neutralen und sauren Methyläther aus. Man erhält beide durch direkte Ätherifikation mittels HCl in methylalkohol. Lsg. der Camphersäure. Die Entstehung des neutralen Ä. unter diesen Verhältnissen steht mit der Hypothese FRIEDEL's nicht im Widerspruche, denn man weifs, dafs sich Phloroglucin und andere Phenole ebenso ätherifizieren können. Der saure Äther bildet grofse, in A., Bzl., Toluol, in Alkalien u. Alkalicarbonaten l. Krystalle. Das neutrale Methylcamphorat ist ein dickes, bei 146—150° unter 10 mm Druck sd. Öl. Erhitzt man den neutralen Ä. mit der äquivalenten Menge alkohol. Kali, so erhält man durch



Verseifen das Kalisalz des sauren Ä. Der aus diesem Salze dargestellte freie Äther unterscheidet sich von dem direkt erhaltenen sauren Ä. durch seinen F. u. sein $[\alpha]_D$.

Saures Methylcamphorat durch Ätherifikation	75—76°	+ 51,52
Saures Methylcamphorat durch Verseifung	85—86°	+ 43,55
Neutrales Methylcamphorat		+ 44,40.

Die FRIEDEL'sche Formel der Camphersäure macht diese zu einer β-Ketonsäure. Man weiſs, daſs die Ä. dieser Säuren sich leicht mit Phenylhydrazin zu Pyrazolonen kondensieren. Das saure Methylcamphorat müſste demnach ein hydroxyliertes Pyrazolon geben. Man erhält in der That bei dem Vers. eine Verb. von der Zus. des Pyrazolons, aber nicht von dessen Funktionen. Die Konstitution und Funktion sind jedenfalls analog mit denen des Phtalylphenyl- und Succinylphenylhydrazins, die HÖTTE bei Behandlung von Phtalsäure- u. Bernsteinsäureanhydrid mit Phenylhydrazin erhalten hat. Die Verb. hätte dann die Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NNHC_6H_5$, so daſs man die Camphersäure als Dicarboxylsäure ansehen müſste. Läſst man Phenylhydrazin auf neutrales Methylcamphorat unter 100° einwirken, so erhält man keine Einw., zwischen 150—160° entsteht ein dunkelrotes Prod., aus dem man keinen bestimmten Körper isolieren kann. Von den Rkk. zur Feststellung der Alkoholfunktion einer Verb. wendet man namentlich die Rkk. der Säurechloride und Anhydride und des Carbonyls an. ANSCHÜTZ hat gezeigt, daſs beim Erhitzen von Camphersäure mit Acetyl- oder Benzoylchlorid nur Camphersäureanhydrid entsteht. Vf. hat seine Verss. mit dem sauren Methylcamphorat, das durch Ätherifikation erhalten war, und in dem die vermutliche Alkoholfunktion noch frei ist, angestellt u. bei dem Erhitzen mit Benzoylchlorid nur Camphersäureanhydrid und Benzoësäure erhalten. Dieser Miſserfolg veranlaſste die Anwendung der Ätherifikationsmethode von SCHOTTEN und BAUMANN. Saures Methylcamphorat wurde in Natron gelöst mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt. Das Prod. soll noch näher untersucht werden, in seiner Zus. näherte es sich aber der eines Benzoylderivates des sauren Methylcamphorats. (Cr. **114**. 1516—20. [27/6.*].) SACHSSE.

Ed. Lippmann und **F. Fleissner**, *Über Hydrojodverbindungen einiger Chinaalkaloide.* Die Dihydrojodverbb. der Chinaalkaloide fassen die Vff. nicht mehr wie früher als Doppelsalze von Monojodhydraten mit Trijodhydraten auf, sondern als neutrale Salze der Hydrojodalkaloide. Es ist also in der Dihydrojodverb. des Cinchonins ein Atom Jod an Kohlenstoff gebunden unter Bildung des Hydrojodcinchonins, welches ein zweites Mol. HJ an den Stickstoff bindet unter Entstehung des *Hydrojodcinchoninjodhydrats;* letzteres hat F. 187—190° und spaltet ein Mol. Jodwasserstoff leicht bei Behandlung mit Platinchlorid, Eisenchlorid, Jodsäure, Chlorwasser oder salpetriger Säure ab. Es wurden vom Hydrojodcinchonin ferner dargestellt das saure Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}HJN_2.2HCl$, und das saure Nitrat, $C_{19}H_{22}HJN_2.2HNO_3$.

Aus dem bei 230° schm. *Trihydrojodchinidin* wurde durch Behandlung mit wss. NH_3 u. Auswaschen oder Umkrystallisieren des Nd. *Hydrojodchinidin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$ dargestellt, welches mit Chlorwasser und NH_3 Gelbfärbung ohne Jodausscheidung giebt. Das Chloroplatinat hat die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ.PtCl_6H_2.H_2O$. Von den Salzen sind die sauren in W. ll., die neutralen wl. Dargestellt wurden das saure Sulfat $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ.H_2SO_4 + 3H_2O$, das saure und das neutrale Nitrat, die beide wasserfrei sind, das mit 5 Mol. W. krystallisierende Chlorhydrat und das neutrale Jodhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HJ$, welches bei 217° schm.

Bei Zers. von *Trihydrojodchinin* mit wss. NH_3 und Ausschütteln mit Ä. geht Hydrojodchinin in diesen über und krystallisiert aus ihm mit 1 Mol. Krystalläther. Die Krystalle der Zus. $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ + (C_2H_5)_2O$ sind nach TSCHERNE triklin von rhomboedrischem Habitus; die Winkel der drei Pinakoide sind 68°, 76°, 89°

Die von Ä. freie Substanz schm. bei 150—155°, nicht, wie früher irrtümlich angegeben wurde, bei 95°. (MCh. **13**. 429—39. [7/4.*] Wien.) BODLÄNDER.

Ernst Jendrássik, *Jodalbuminat u. die Konstitution des Eiweifsmoleküls.* Nach seinen Verss. nimmt Vf. an, dafs das Eiweifs 1,32% seines Gewichtes Jod chemisch bindet, u. er knüpft daran einige Betrachtungen über die Gröfse des Eiweifsmoleküls. (Ungar. Archiv für Medizin. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Agrikulturchemie.

C. L. Wiklund, *Absorption von Wasserdampf durch die Hochmoorböden.* Die Versuche mit unbesandetem und besandetem Hochmoorboden zeigten, dafs eine bemerkenswerte Absorption von Wasserdampf durch den Boden stattfindet. Die durch Wägung festgestellte Wasserzunahme wird freilich nie die ganze Menge des absorbierten Wasserdampfes darstellen, da in dem Zeitraume zwischen zwei Wägungen wohl immer neben Absorption auch Verdunstung stattfinden wird, die einen Teil der Gewichtszunahme durch Absorption wieder zum Verschwinden bringt. Setzt man die von dem mit Sand bedeckten Moore absorbierte Wassermenge gleich 100, so absorbierte das mit Sand gemischte Moor 110, das unbesandete Moor 130. Das mit Kainit gedüngte u. noch mehr das mit Kalk versehene Moor absorbierte etwas mehr W. als das Moor ohne diese Zusätze. Die Absorption von Wasserdampf tritt namentlich dann ein, wenn bei gleichzeitigem Sinken der Luftwärme der Himmel mit Wolken bedeckt, die Luft nebelig ist. Die Verss. zeigen aufserdem noch den Einfluſs der Behandlung auf die Wasserverhältnisse des Moorbodens. Der unbesandete Moorboden verdunstete weit mehr W. als der an der Oberfläche mit Sand gemischte, und dieser mehr als der mit Sand bedeckte. Das Verhältnis war 100 : 87 : 69. Der Zusatz von Kalk, weniger der von Kainit, setzt die Verdunstung etwas herab. (LJa. **20**. 870 bis 876; BIED. **21**. 217—21. April.) SACHSSE.

W. Hess, *Einwirkung gewisser als Meliorations- und Düngemittel verwendeter Stoffe auf die Zersetzungsvorgänge im Hochmoorboden.* Ein deutlich erkennbarer Einfluſs auf die Zers. der Moorsubstanz mithin auf die Beschleunigung des Humifikationsprozesses wurde allein durch den Zusatz von gebranntem u. von kohlensaurem Kalk zum Moorboden ausgeübt. Eine solche zers. Wirkung ist bei den Kalisalzen (schwefelsaures Kali und Chlorkalium) in keiner Weise beobachtet worden. Dafs durch den Zusatz dieser Salze die Löslichkeit der im Moore enthaltenen Pflanzennährstoffe mehr oder weniger erheblich vergröſsert wurde, ist nicht einer zers. Wirkung derselben zuzuschreiben, sondern es ist die Ursache in dem Umstande zu suchen, dafs die Salze von der Humussäure unter Bildung von Humaten u. freien Mineralsäuren zerlegt werden, und die letzten ihre stärker lösenden Eigenschaften zur Geltung bringen. Kainit wirkt eher konservierend wie zers. auf den Hochmoorboden ein. (LJa. **20**. 890—909; BIED. **21**. 221—26. April.) SACHSSE.

E. Wollny, *Der Einfluſs der atmosphärischen Niederschläge auf die Grundwasserstände im Boden.* Die erste Versuchsreihe sollte den Stand des Grundwassers im bedeckten und nackten Zustande des Bodens und bei verschiedener Mächtigkeit der Bodenschicht verfolgen u. hatte folgende Ergebnisse. 1. Der Grundwasserstand in ebenen Lagen sammelt sich in einer um so höheren Schicht an, je tiefer der undurchlässige Untergrund liegt. 2. In Trockenperioden sind die Schwankungen des Grundwasserspiegels um so gröſser, je weniger mächtig die durchlässige Bodenschicht ist, in welcher sich auf undurchlässiger Grundlage das W. ansammelt. 3. Die Bildung des Grundwassers erfolgt während des Sommerhalbjahres in solchem Umfange, dafs in Böden von 1—1,2 m Mächtigkeit die Hohlräume mit W. vollständig oder

fast vollständig erfüllt sind. 4. Die Grundwasserschwankungen in dem nackten Boden steigen und fallen im allgemeinen mit den Niederschlagsmengen, so lange das W. noch nicht die Oberfläche erreicht hat. In einem mit einer vegetierenden Pflanzendecke versehenen Boden bildet sich während des Sommerhalbjahres selbst bei gröfserer Mächtigkeit (bis 1,2 m) Grundwasser gar nicht oder nur vorübergehend.

Die zweite Versuchsreihe befafst sich mit den Grundwasserständen in Bodenarten von verschiedener physikalischer Beschaffenheit. 1. Bei ebener Lage u. unter sonst gleichen Umständen hatte der höchste Stand des Grundwassers sich im Quarzsande gebildet, dann folgte in absteigender Linie der Lehm, der Kalksand, während im Torfe die Grundwasserschicht die geringste Höhe erreichte. 2. Im Quarzsande und demnächst im Torfe erfolgte das Ansteigen des Grundwassers stetig, dagegen war dasselbe im Lehm- und Kalksandboden gröfseren oder geringeren Schwankungen unterworfen. 3. Im nackten Boden sind die während des Sommerhalbjahres sich ansammelnden Grundwassermengen bei einer Mächtigkeit der Bodenschicht von 1,2 m so ergiebig, dafs der Boden mehr oder weniger vollständig bis zur Oberfläche gesättigt wird. (Forsch. auf dem Gebiete der Agrikulturphysik **14**. 335; Bied. **21**. 289—91. Mai.) Sachsse.

A. Atterberg, *Kann der Kalk in seinen Wirkungen auf Moorböden durch Magnesia ersetzt werden?* Da viele von den krystallinischen Kalksteinen in Schweden sehr magnesiareich sind und häufig als Bodenverbesserungsmittel angewandt werden, so hat die Frage eine praktische Bedeutung. Noch mehr aber theoretische Bedeutung. Es war zu erwarten, dafs Magnesia, auf Moorböden angewandt, sich anders als Kalk verhalten würde, da früher bereits gefunden war, dafs der Kalk unl. Verbb. mit den Humussäuren, die Magnesia viel löslichere Verbb. bildet. Fünf Kulturgefäfse wurden mit Torfmoor gefüllt und erhielten aufser den nötigen Nährstoffen noch steigende Mengen von reinem Kalk, einer Menge von 2250, 3530, 4630, 5880 u. 7050 kg pro ha entsprechend. Fünf andere Kulturgefäfse erhielten bei sonst gleicher Beschickung entsprechende Mengen Magnesia. Die Magnesia zeigte wenigstens in dem Gefäfse mit gröfserem Überschufs deutlich schädliche Wirkungen, weshalb noch zwei weitere Gefäfse angesetzt wurden, die aufser Magnesia noch eine dieser äquivalente Menge Kalk erhielten, um zu versuchen, den schädlichen Einfluſs der Magnesia dadurch zu kompensieren. Das Resultat war in diesem Falle günstig, so dafs in der That diese Neutralisierung eingetreten war. (Svenska Mooskultur-föreningens tidskrift 1891. 121—22; Bied. **21**. 298—99. Mai.) Sachsse.

Julius Stoklasa, *Die Bedeutung der löslichen Form von Nährstoffen für die Produktion der Zuckerrübe.* Vf. glaubt, dafs die meisten bisherigen Verss. über die Bedeutung der l. Düngemittel nur einen zweifelhaften Wert haben, weil man unbeachtet liefs, dafs die Superphosphate ihre sogen. wasserlösliche Phosphorsäure als Monocalciumphosphat oder als freie Phosphorsäure, oder auch in beiden Formen enthalten. Je nach dem Überwiegen des Monocalciumphosphats oder der freien Phosphorsäure müssen die Superphosphate in Lehm-, Kalk- und Humusboden einen ungleichen Düngerwert haben. Aus seinen Verss. zieht Vff. die folgenden, mit dieser Vermutung übereinstimmende Schlüsse: Im Lehmboden ist die Wirkung des Monocalciumphosphats, was die Rübenproduktion betrifft, bedeutend höher als die der Orthophosphorsäure. Im Kalkboden ist es dagegen die l. Orthophosphorsäure, die den höheren Ertrag und mit Chilisalpeter auch die bessere Qualität ergiebt. (Mitteilungen des Ver. zur Förderung des landw. Versuchswesens in Österreich **6**. 115; Bied. **21**. 238—40. April.) Sachsse.

Hébert, *Die Entwicklung des Weizens.* Vf. hat im Weizen zu verschiedenen Zeiten seines Wachstums die Asche und die näheren organ. Bestandteile bestimmt und bespricht deren absolute u. relative Zunahme, bez. Abnahme. Das Strohgummi

erscheint hiernach als Muttersubstanz der Stärke. (Ann. agronomiques **17**. 97—115; BIED. **21**. 246—47. April.) SACHSSE.

Truchanowsky, *Die Wirkung der Dungstoffe auf die Ertragsfähigkeit des Bodens.* Vf. stellte den Einfluſs fest, den eine verschiedene Verteilung der Nährstoffe im Boden auf die Entwicklung der Pflanzen ausübt. Die Verss. zeigen deutlich, daſs die verschiedene Verteilung der Dungstoffe von groſsem Einfluſs ist. (Deutsche landw. Rundschau 1891 Nr. 30; BIED. **21**. 299—302. Mai.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Analysen von krankem und gesundem Zuckerrohre.* Die Analysen ergaben, bezogen auf die bei 100° getrocknete Substanz:

	Blätter		Rohr ohne Blätter	
	gesund	krank	gesund	krank
SiO_2	3,032	9,348	0,950	1,504
SO_3	0,466	0,384	0,154	0,305
P_2O_5	0,307	0,467	0,269	0,410
Fe_2O_3	0,053	0,509	0,067	0,048
CaO	0,080	0,310	0,040	0,035
MgO	0,310	0,360	0,063	0,056
K_2O	2,022	1,213	0,990	1,640
Na_2O	1,504	1,945	0,690	0,516
Cl	0,552	0,694	0,150	0,309
	8,32	15,23	3,37	4,82
N	0,65	0,76	0,35	0,64

Die Erde, in der das Zuckerrohr gewachsen war, enthielt nur wenig Kalk und Kali. Hiernach dürfte eine Düngung mit Kali u. mit Kalk ein dringendes Bedürfnis sein, zumal das Zuckerrohr in einem kalkhaltigen Boden gut gedeiht, und seit vielen Jahren nur eine fast einseitige Düngung mit organischen Stickstoffverbb. erhalten zu haben scheint. (LVSt. **40**. 325—27. 8/7.) SACHSSE.

N. Laskowsky, *Beziehungen des Fettgehaltes der Rübensamen zu der Zuckerhaltigkeit der aus diesen Rüben gezogenen Samen.* Die vom Vf. früher (**91**. 478) ausgeführten Analysen ergaben, daſs die durch ihren Zuckerreichtum bekannten Rübensorten sich durch einen hohen Fettgehalt der Samen auszeichnen, und daſs die groſsen Knäule einer und derselben Rübensorte bedeutend weniger Fett enthalten als die Samen der kleinen Knäule. Sollte nun wirklich zwischen dem Fettgehalte der Samen und der Zuckergehalte der aus diesen Samen gezogenen Rüben eine Beziehung bestehen, so muſste sich diese in den geernteten Rüben zeigen. In der folgenden Tabelle sind die Samen ihrem Fettgehalte I entsprechend geordnet, auſserdem enthält sie II das Gewicht von 1000 Knäulen, III von je 1000 Samen, IV den Zuckergehalt der Rüben u. V das Durchschnittsgewicht der geernteten Rüben.

I	II	III	IV	V
20,7 %	22,3 g	2,55 g	19,5 %	167 g
19,8 „	13,2 „	2,45 „	18,5 „	168 „
19,1 „	16,2 „	2,54 „	18,6 „	197 „
18,8 „	22,6 „	2,78 „	16,6 „	369 „
18,7 „	24,8 „	3,36 „	—	—
18,5 „	34,6 „	3,38 „	17,1 „	284 „

Die Zahlen der Tabelle bestätigen im Ganzen die gehegten Erwartungen. Die an Fett reichsten Rübensamen gaben wirklich die zuckerreichsten Rüben, die fettarmen grofsen Knäule produzierten zuckerarme Rüben. (LVSt. **40**. 335—37. 8/7.)

SACHSSE.

J. Nessler, *Der Anbau und die Behandlung des Tabaks.* Vf. bespricht in dem ersten Abschnitte *die Anforderungen, die der Handel an den Rauchtabak, besonders an dessen Verbrennlichkeit stellt.* Auf die Verbrennlichkeit sind namentlich die Gehalte an Chlor und an Kali von Einfluſs. Die Tabake glimmen um so länger fort, und brennen also um so besser, je mehr sie Kali, und je weniger sie Chlor (Kochsalz) enthalten. Im allgemeinen kann man annehmen, daſs kein Tabak gut brennt, der mehr als 0,4% Chlor und zugleich weniger als 2,5% Kali enthält. Bei dem Vergleiche der Eigenschaften verschiedener Tabaksproben mit den Böden, auf denen sie gewachsen waren, zeigte sich, daſs die Tabake von sandigen Böden im Durchschnitt nur 0,29%, jene von schweren Böden dagegen 0,92% Cl enthielten. Die auf leichten Böden gewachsenen Tabake enthielten im Durchschnitte 2,8% Kali, die auf schwerem Boden gewachsenen nur 2,4%. Für den Anbau von gut brennendem Rauchtabak sind also im allgemeinen nur die leichten, nicht aber die schweren lettigen Böden geeignet. Bei der Bedeutung, die Chlor und Kali für den Tabak haben, untersuchte Vf. weiter, welche Mengen Aschenbestandteile und namentlich Chlor und Kali durch verschiedene Kulturpflanzen dem Boden entnommen werden, und welchen Einfluſs die Vorfrucht auf die Verbrennlichkeit des Tabaks hat. Als Vorfrucht eignen sich auſser Tabak selbst nur Hanf, Getreide und Raps. Sofern man genügend Kali beifügt, können auch vor Tabak Stoppelrüben oder Inkarnatklee gebaut werden. Durch Tabak wird der Boden gut gelockert und dadurch für nochmaligen Tabak gut vorbereitet. Grünmais, Runkelrüben, Luzerne und Rotklee sind für Felder, die auch zu Tabak verwendet werden, ungeeignet und dürfen nur dann auf denselben gebaut werden, wenn man groſse Mengen geeigneter Kalisalze zuführt.

Durch den Verkauf von Kartoffeln, Zuckerrüben und Cichorien, die 10—20mal mehr Kali als Chlor enthalten, entfernt man groſse Mengen Kali aus der Wirtschaft und führt beim Verfüttern der Blätter den Feldern im Dünger wieder viel Chlor zu. Der Verkauf dieser Knollen und Wurzeln ist daher auf einem tabaksbauenden Gute nur dann ratsam, wenn hinreichend Kali in geeigneter Form zugeführt wird. Als kalihaltige Dünger verwende man in Tabakgegenden zu allen Pflanzen und auch auf Wiesen weder Kainit, noch Carnallit oder andere kochsalzreiche Dünger. Bei schwerem Boden sind 1000—1400 kg Holzasche oder 200 kg schwefelsaures Kali, bei leichtem, sandigem Boden 200 kg konz. Chlorkalium (aber nie zu dem Tabak selbst) pro Hektar zu verwenden. Abtrittsdünger verwende man auf dem ganzen Gute möglichst nur auf sandigem Boden und auch auf diesem nie zu Tabak. Der beste Dünger für Tabak ist guter Rindviehdünger. Schaf- und Schweinemist sind für Tabak nicht geeignet. Die besten Dünger erhält man beim Verfüttern von Kartoffeln, Runkeln und Stoppel- oder Brachrüben ohne Blätter. In Gegenden, wo der Boden und infolge dessen das Futter und der daraus entstehende Dünger nicht reich an Chlor ist, und auch kein oder wenig Kochsalz gefüttert wird, ist der Pfuhl ein guter Dünger, er ist aber während des Winters oder spätestens im Frühjahre vor dem ersten Pflügen auszubreiten. Während des Wachstums der Pflanzen soll kein Pfuhl verwendet werden. Bei tiefgründigem Boden düngt man das Hektar Tabak schon im Spätjahre, bei weniger tiefgründigem Boden vor dem ersten Pflügen im Frühjahre mit 1000—1400 kg Holzasche oder 400 kg schwefelsaurem Kali. Im Frühjahre kann man vor dem Setzen bei nicht stark gedüngten Feldern noch 150—200 kg Chilisalpeter verwenden. Wenn zu Anfang des Sommers infolge anhaltenden Regens die Pflanzen ihre dunkelgrüne Farbe verlieren und nicht gut weiter wachsen, so können, solange die Pflanzen noch nicht groſs sind, 100—150 kg Chilisalpeter ausgestreut werden. Vf. giebt auſserdem

noch praktische Ratschläge zur Erzielung der wünschenswerten Feinheit der Blätter und Rippen, sowie zur Beurteilung der richtigen und gleichmäfsigen Reife bei der Ernte. (LVSt. **40**. 395—438. 8/7.) SACHSSE.

Henry Snyder, *Das Verhältnis zwischen dem Gehalte einer Milch an Fibrin und dem Ausrahmungsgrade derselben.* Vf. beobachtete häufig, dafs die Entrahmung solcher Milch, die von Kühen stammte, welche dem Ende ihrer Laktationsperiode sehr nahe waren, sehr unvollkommen war. Die Analyse der Magermilch zeigte oft einen Gehalt von 3% Fett und mehr an. Da von anderer Seite die Behauptung aufgestellt worden ist, dafs das Milchfibrin die Gerinnung der Milch bewirke und die Fettkörperchen am Emporsteigen an die Oberfläche hindern könne, vermutete Vf., dafs jene schlechte Entrahmung auf einem Überfluſs der Milch altmelkender Kühe an Fibrin zurückzuführen sei. Mangels einer besseren Methode suchte derselbe die Menge des in der Milch enthaltenen Fibrins aus der Menge Sauerstoff zu berechnen, die durch Einw. der Milch auf Wasserstoffsuperoxyd in Freiheit gesetzt wird, ausgehend von der Voraussetzung, dafs die Milch aufser dem Fibrin keinen anderen Körper enthalte, der zersetzend auf das Superoxyd einwirke. Nach den Ergebnissen scheint es, als ob keinerlei Zusammenhang zwischem dem in der Magermilch zurückbleibenden Fett und dem in Freiheit gesetzten O bestehe. (Bull. Nr. 29 der landwirtschaftlichen Versuchsstation an der Cornell Universität. Ithaca. N. Y. 1891. Juli. 81—82; Bied. **21**. 269—70. April.) SACHSSE.

Bretschneider, *Verfälschung von Futtermitteln durch Steinmehl.* Vf. warnt vor diesen Verfälschungen und hebt namentlich hervor, dafs in dieser Beziehung mit dem Namen HEIDENS arger Mifsbrauch insofern getrieben wird, als diesem von beteiligter Seite eine empfehlende Äufserung untergeschoben wird, die er niemals gethan hat. (Der Landwirt 1891. 419; Bied. **21**. 312—14. Mai.) SACHSSE.

B. Schulze, *Getrocknete Getreideschlempe.* Seit einigen Jahren erscheint in steigender Menge die getrocknete Getreideschlempe auf dem Futtermittelmarkt. Vf. teilt die Analysen von 11 Proben mit, wonach die getrocknete Schlempe ein sehr proteïn- und fettreiches Futtermittel ist, das für alle landwirtschaftlichen Nutztiere sehr brauchbar ist und sich besonders für Rindvieh (Milch- und Mastvieh), Schafe und Schweine eignet. (Der Landwirt 1891. 465; Bied. **21**. 314—15. Mai.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Wertverminderung der Ölkuchen durch zu starke Erhitzung.* In einer Prozefssache wurde die Frage gestellt, ob das betreffende Fabrikat zu stark erhitzt sei. Nach dem äufseren Ansehen lag Grund zu dieser Vermutung vor, u. Vf. suchte darüber Aufschluſs durch seine Methode der künstlichen Verdauung zu bekommen. Die angestellte Unters. ergab eine Verminderung der Verdaulichkeit. (LVSt. **40**. 323—24. 8/7.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Rinne, *Über eine einfache Methode, den Charakter der Doppelbrechung im konvergenten polarisierten Lichte zu bestimmen.* Bei Anwendung von Platten senkrecht zur optischen Axe, bezw. senkrecht zu einer Mittellinie benutzte man zur Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung das Viertelundulationsglimmerblatt. Bekanntlich erscheinen bei einaxigen Krystallen in den Quadranten der erweiterten Ringstücke zwei schwarze Punkte, deren Verbindungslinie bei positiven Krystallen senkrecht, bei negativen parallel zur c-Axe des Glimmerblattes verläuft. Diese Punkte sind aber bei schwach doppelbrechenden Krystallen oft so sehr verwaschen, dafs die Bestimmung unsicher wird. Wendet man ein Gipsblättchen 1. Ordnung an, so erscheint statt des schwarzen ein rotes Kreuz, und die Quadranten zeigen ab-

wechselnd grofse Farbenverschiedenheiten, welche sehr energisch auch bei schwach doppelbrechenden Substanzen noch zum Ausdruck kommen. Die Farben sind blau und gelb; liegt das Blau im positiven Quadranten, so ist die Doppelbrechung positiv, umgekehrt negativ. — Die Anwendung des Glimmerblättchens bei optisch zweiaxigen Krystallen ist oft noch mehr mit Schwierigkeiten verknüpft, dagegen ermöglicht auch hier das Gipsblättchen eine sichere Bestimmung. In der Diagonalstellung gewahrt man bei einer Platte senkrecht auf die erste Mittellinie in der Mitte des Interferenzbildes ein gröfseres Feld von bestimmter Farbe; erscheint nun hier der höhere Polarisationston, wenn die Ebene der optischen Axen senkrecht auf der c-Axe des Gipses steht, so ist die Doppelbrechung positiv, im entgegengesetzten Falle negativ. Diese Ermittlung ist sonach an gar keine bestimmte Gröfse der optischen Axen gebunden. (MJa. 1891. II. 20—27.) SAUER.

F. Rinne, *Über Olivin- und Plagioklasskelette.* Die glasreichen Gesteine des Vesuvs enthalten oftmals mikrolithische Bildungen in Form zierlichster Krystallskelette. Jene nachweislich auf Olivin und Plagioklas zurückzuführenden bieten besonders interessante Einzelheiten dar. — *Olivinskelette* sind besonders in einer Lava vom Gipfel des Mte. Somma gut zu studieren; ihre Formausbildung weicht von der der gewöhnlichen, nach der Vertikalaxe säulenförmigen Krystalle durchaus ab, sie sind von zwei zusammengehörigen Flächenparen, am Ende aber oft durch tief hineingehende Einstülpungen begrenzt, nicht aber, wie sonst, nach der c-, sondern nach der a-Axe gestreckt. An Querschnitten bemerkt man zuweilen noch $\infty P\breve{\infty}$. Auch kreuzweise Durchwachsungen fehlen nicht, für welche der Vf. Zwillingsbildung nach $\infty P\breve{2}$ feststellt. Das wäre das vierte Gesetz für in Basalten eingewachsene Olivine, da man schon Verwachsungen nach $P\breve{\infty}$, $^1/_2 P\breve{\infty}$ und ∞P kennt. — *Plagioklas* ist selten in skelettförmigen Wachstumsformen entwickelt. Bekannt sind längst die in rhombischen Blättchen auftretenden Plagioklasmikrolithe. Hier in den glasigen Vesuvgesteinen sind aber die skelettartigen Wachstumsformen überaus mannigfaltig, sie erscheinen wie in Glas schwimmende Kantengerüste, sind eingekerbt oder mit Fortsätzen versehen. Die mikrolithischen Täfelchen sind rhombisch ($\infty P\grave{\infty}$ vorherrschend, 0P und $_1P_1\breve{\infty}$) oder fast rechtwinkelig (wenn die randliche Begrenzung durch 0P und $2,P,\breve{\infty}$ bewirkt wird), die schmal leistenförmigen Querschnitte erscheinen zierlich ausgefasert. (MJa. 1891. II. 272—85.) SAUER.

F. Rinne, *Über Beziehungen zwischen den Mineralien der Heulandit- und Desmingruppe.* Heulandit, Brewsterit, Epistilbit, die Hauptglieder der Heulanditgruppe — Desmin, Harmotom, Phillipsit, jene der Desmingruppe lassen schon in krystallographischer Hinsicht, so bald man nur eine, von der bisherigen allerdings abweichende, geeignete Aufstellung wählt u. dabei jene der Desmingruppe zu grunde legt, eine gewisse Übereinstimmung erkennen. Bei Heulandit bleibt das seitliche Pinakoid, die Flächen N, P, T werden zu $^1/_2 P\breve{\infty}$, $-P\breve{\infty}$ und $2P\breve{\infty}$, bei Brewsterit wird $a = 0P$, $g = P\grave{\infty}$, $P = \infty P\grave{\infty}$, und bei Epistilbit wird ∞P zu $P\grave{\infty}$, 0P zu $\infty P\breve{\infty}$, $P\grave{\infty}$ zu ∞P, $\infty P\grave{\infty}$ bleibt. Für diese neue Aufstellung berechnet sich das Axenverhältnis wie folgt:

Heulandit	$a:b:c = 0{,}5724:1:0{,}4888$;	$\beta = 55°\ 36'$
Brewsterit	$a:b:c = 0{,}5602:1:0{,}4819$;	$\beta = 57°\ 19'$
Epistilbit	$a:b:c = 0{,}5801:1:0{,}5043$;	$\beta = 54°\ 53'$
Harmotom	$a:b:c = 0{,}7031:1:0{,}6185$;	$\beta = 55°\ 10'$
Phillipsit	$a:b:c = 0{,}7095:1:0{,}6281$;	$\beta = 55°\ 37'$
Desmin	$a:b:c = 0{,}7624:1:0{,}5969$;	$\beta = 50°\ 49'$.

In chem. Hinsicht haben die Unterss. von W. FRESENIUS über die Desmingruppe ergeben, dafs die Glieder derselben als eine Mischung zweier Silikate:

$R^{II}Al_2Si_6O_{16} + 6H_2O$ und $R^{II}_2Al_4Si_4O_{16} + 6H_2O$

aufzufassen sind. Was die chem. Zus. von Heulandit, Brewsterit und Epistilbit anlangt, so ist eine Einigung in der Auffassung bisher nicht erzielt worden. Erst durch die sorgfältigen Analysen von JANNASCH hat man etwas mehr Aufschluſs über die Zus. dieser drei Zeolithe erhalten. Nach demselben kommt dem Heulandit (Berufjord, Andreasberg) die Formel:

$$(R^{II}R^{I}_{2})Al_2Si_6O_{16} + 6H_2O$$

zu. Die Analysen des Heulandits von St. Andreasberg zeigen einen gleichzeitigen Rückgang an SiO_2 und H_2O, was wie bei Desmin durch Beimischung eines Silikates $R_2Al_2Al_2Si_4O_{16}$ erklärt werden könnte. Da BODEWIG den von JANNASCH gefundenen Wassergehalt für zu hoch, und das beim Stehen über $CaCl_2$ gefundene W. als hygroskopisches ansieht, brachte Vf. dünne Spaltblättchen des Minerales in eine W. entziehende Atmosphäre über $CaCl_2$. Schon nach einigen Stunden zeigten die Blättchen Veränderungen in ihrem optischen Verhalten, was nur dahin erklärt werden kann, daſs das dem Heulandit über $CaCl_2$ entzogene W. zum Minerale gehört und kein hygroskopisches sein kann. Eine neue genaue von Brewsterit von Strontian in Schottland ausgeführte Analyse lieferte folgende Werte:

SiO_2	Al_2O_3	BaO	SrO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
52,66	16,38	5,93	9,21	0,87	0,36	1,00	13,88

Spuren von Fe_2O_3, MgO, Li_2O.

Eine besondere Sorgfalt wurde auf die W.-Best. verwendet. Über $CaCl_2$ verlor das Mineral nach 96 Stdn. 0,6%; nach weiteren 48 Stdn. über P_2O_5 1,23%. Bei 100—110° verlor das Mineral nach 10 Stdn. 1,74%. Das bei 340—350° getrocknete Pulver verlor nach 10 Stdn. 9,18% W., welches es bis auf 1% beim Liegen an freier Luft wieder aufnahm. Die Analyse liefert sehr annähernd das Verhältnis:

$$(BaSrCaNa_2K_2)Al_2Si_6O_{16} + 5^1/_2H_2O.$$

Der Brewsterit unterscheidet sich also in seiner chem. Formel nur sehr wenig (durch $^1/_2$ H_2O weniger) vom Heulandit. Die von Epistilbit ausgeführten, ebenfalls von JANNASCH herrührenden Analysen (Berufjord, Hartlepol) führen zu der Formel:

$$Ca(K_2Na_2)Al_2Si_6O_{16} + 5H_2O.$$

Dieser weicht also um $1H_2O$ vom Heulandit ab. — Vf. geht dann weiter zur Besprechung der optischen Verhältnisse über; besonders zeigen fast die sämtlichen Glieder beider Gruppen analoges Verhalten beim Erwärmen, eine Änderung der optischen Verhältnisse beim Vertreiben des W., Rückkehr zu dem ursprünglichen bei Wiederaufnahme des W. Brewsterit schien eine Ausnahme zu bilden, der nach anderen Angaben lediglich durch Temperaturerhöhung vorübergehend seinen optischen Charakter ändert. Doch ist es nach erneuten Verss. des Vfs. viel wahrscheinlicher, daſs auch bei Brewsterit die Änderung mit dem Wasseraustritt zusammenhängt. (MJa. 1892. I. 12—44.) SAUER.

O. Mügge, *Über den Krystallbau der pyrogenen Quarze.* Während die aufgewachsenen, also auf wässerigem Wege entstandenen Quarze genauer als irgend eine Substanz unters. sind, kennt man den Bau der im Gestein eingewachsenen, aus feurigem Fluſs ausgeschiedenen Quarze gar nicht. Die vorliegende Unters. derselben lieferte das interessante Resultat, daſs einfache Krystalle bei den Quarzen saurer Gang- und Ergussgesteine erheblich seltener sind, als nach ∞R verzwillingte. Das Beobachtungsmaterial gewann der Vf. aus, je nach der Gröſse der Quarzkrystalle, 0,1—0,5 mm dicken Platten verschiedener Quarz- oder Granitporphyre, indem er dieselben etwa 24 Stdn. der Einw. 40%ig. HF aussetzte, wodurch alles übrige mit Ausnahme der Quarze zers. wurde. Die schleimige M. der Fluoride wird durch heiſse

HCl entfernt; man erhält dann die Quarze als dünne Täfelchen, die sich bei mikroskopischer Beobachtung mit Ätzfiguren bedeckt zeigen. Es findet sich immer eine erhebliche Anzahl annähernd ||0R getroffener Blättchen darunter, und diese lassen nun um so deutlicher, je weniger die Platte von 0R abweicht, die für Rechts-, bez. Linksquarz charakteristischen rechten oder linken Fortsätze der dreiseitigen Ätzfiguren erkennen. Findet man in allen Teilen einer Platte gleichartige Drehung, so beweist schon das Auftreten von Feldern mit verschiedenem Schimmer Zwillingsbildung nach ∞R. Es hat sich nun ergeben, daſs Verwachsungen entgegengesetzt drehender Quarze selten (unter 102 Platten ||0R nur 3), daſs dagegen Zwillinge gleichdrehender Krystalle nach ∞R häufig sind (unter 102 etwa 50). Zu demselben Resultate führte auch die Unters. gut begrenzter Krystalle u. ||R geschnittener Platten. (MJa. 1892. I. 1—11.)

SAUER.

W. Deecke, *Zur Geologie von Unteritalien. Das Schwefelbergwerk von Altavilla Irpina.* Das Bergwerk liegt im Thale des Sabato zwischen Avellino und Benevento, wo pliocäne Bildungen vorherrschen, die in ihren obersten Teilen aus 800—1000 Fuſs mächtigen Konglomeraten mit eingeschalteten Sandsteinbänken und Sandmergeln bestehen. Unter den Konglomeraten tritt der schwefelführende fette Thon zu Tage. Die Mächtigkeit des Schwefellagers ist recht beträchtlich. Das Erzmittel, ein feiner, grauer, bitumenführender, gebänderter Thon führt Gipslinsen, welche nach der Tiefe an Mächtigkeit zunehmen. In der Nähe des Gipses stellt sich auch immer der Schwefel ein, sowohl in Schnüren u. Adern des Thones, als auch knollen- u. klumpenweise im Gipse selbst. Gröſsere, ganz reine Schwefelstücke sind selten, immerhin kommen solche von 2 kg Gewicht vor. Schwefelkrystalle sind beim Fehlen jeglicher Hohlräume im Thone ebenfalls selten und nur im Gipse anzutreffen (0P, P, $^1/_2$ P). Bezeichnend für die Bildung des Schwefels an dieser Lokalität ist der Umstand, daſs der Schwefelgehalt mit Zunahme des Bitumens und der Entfernung vom Gipslager abnimmt, was den Schluſs zulässig erscheinen läſst, daſs Schwefel durch Reduktion aus Gips unter Beihilfe von Bitumen sich gebildet haben mag. Dieser Vorgang scheint noch jetzt in der Tiefe sich abzuspielen, da in der Nähe von Gipsmassen der dunkle Thon höhere Temperatur zeigt. Die Thonkomplexe sind selbstverständlich wasserarm, nur mit den Gipslagern werden hier und da Wasseradern angeschnitten, welche sich, wie zu erwarten ist, als schwefelwasserstoffreich erweisen. Eine auffallende Erscheinung sind die massenhaften Ausblühungen von Bittersalz in den alten verlassenen Stollen, in bis 6 cm langen Nadeln, wie im Petroleumbergwerk von Lobsann im Elsaſs. Der dichte Filz von Epsomit auf der Sohle der Stollen und an den Wänden hat sich offenbar nach einem umgekehrten Prozesse, jenem der Oxydation gebildet, da, wo dem atmosphärischen Sauerstoffe Zutritt zu dem Thonlager mit dem fein verteilten Schwefel geschaffen wurde.

Die gesamte Förderung beträgt in neun Arbeitsmonaten 150 000 Meterzentner. Ähnliche Schwefelbildungen scheinen noch weite Verbreitung zu haben, so dürften die Schwefelquellen von Telese-Amorosi im Volturnothal, die Bagni di Villamaina (wo sich im Altertume das Heiligtum einer Gottheit, das Fanum Mephitis, befand) hierher zu gehören. Die letzteren stellen einen 25 m im Durchmesser haltenden Teich dar, welcher am oberen Ende eines schmalen, engen Thales, des Vado mortale, liegt. Die Gasausströmungen von CO_2 und H_2S auf dem Boden sind hier so heftig, daſs das W. in stetig wallender Bewegung gehalten wird, und es gefährlich ist, bei windruhiger Zeit diese Stätte zu betreten. Da die Temperatur der Gase nicht höher, als die der umgebenden Luft ist, vulkanische Gesteine in nächster Umgebung fehlen, vielmehr dieselben pliocänen Komplexe vorherrschen, wie bei Altavilla, so glaubt der Vf., das Phänomen der Bagni di Villamaina ebenfalls auf die Ursache einer in der Tiefe sich vollziehenden Zers. von Gips durch Bitumen, nicht aber auf vulkanische Äuſserungen zurückführen zu müssen. (MJa. 1891. II. 39—48.) SAUER.

W. Deecke, *Zur Geologie von Unteritalien. Der sogenannte campanische Tuff, seine Lagerung, Zusammensetzung und Entstehung.* Unter den verschiedenartigen vulkanischen Tuffen Campaniens spielt der sogenannte graue Tuff eine hervorragende Rolle. Derselbe erstreckt sich über weite Gebiete und bildet fast ausnahmslos den Untergrund des zwischen den Apennin und dem Meere gelegenen halbkreisförmigen Senkungsfeldes, während andere Tuffe, so die der Rocca monfina, der Vesuv und der jetzt noch sichtbaren Kratere in den Phlegräischen Feldern meist nur eine lokale, auf die nähere Umgebung dieser Eruptionsherde sich beschränkende Verbreitung haben. Der italienische Geologe Scacchi, der sich dort mit der Unters. des campanischen Tuffes beschäftigt hat, hält dafür, dafs seine weite Verbreitung durch Eruptionen zahlreicher Schlammvulkane zu erklären sei. Vf. ist auf Grund eigener Unters. zu einer anderen Auffassung gelangt, die auch uns als die richtigere gelten möchte. Der graue campanische Tuff hat an allen Punkten dasselbe Aussehen u. dieselbe Lagerung (zahlreiche Profile werden mitgeteilt). Er besteht aus augittrachytischem Material und ist durch Zerstäubung trachytischen Magmas bei sehr heftiger, wahrscheinlich halb submariner Eruption entstanden. Er ist ein Prod. des Vulkanes in den Phlegräischen Feldern, und zwar der Bocca, welcher den Piperno und die Breccienschicht von Soccavo lieferte. Die eingeschlossenen Kalke stammen nicht aus der Tiefe, sondern sind durch Verrollung in den Tuff gelangt und durch die in den Bimssteinen und Schlacken enthaltenen Gase und Säuren metamorphosiert worden. Die ganze Tuffmasse entstammt wahrscheinlich einer einzigen Eruption, die vielleicht in der Art ihrer Erscheinung Ähnlichkeit mit dem Krakatoaausbruch hatte oder mehreren dicht auf einander folgenden Ausbrüchen desselben Zentrums. (MJa. 1891. II. 287—330.) Sauer.

F. v. Sandberger, *Über Ophit als Umwandlungsprodukt von Grammatit und dessen Auftreten in den sogenannten Eozoongesteinen.* Der sogenannte Ophicalcit von Stemmas nordöstlich von Thiersheim im Fichtelgebirge enthält Körner von fast farblosem Ophit, sowie stellenweise deutliche Pseudomorphosen nach Grammatit. Diese Umbildung ist an solchen Stellen besonders einleuchtend, wo Bänder von Grammatitaggregaten quer zu ihrer Erstreckung von Ophitstreifen unterbrochen, ja dergestalt quergeteilt werden, dafs Ophit den Grammatit ganz verdrängt, und nur im Innern der Ophitpartien noch Kerne von letzteren vorhanden sind.

Da bei der Umbildung Kalk frei wird, ist die innige Durchdringung des Ophit mit Calcit verständlich. Nun lag es nahe, andere Ophite auf event. Abstammung von Grammatit zu untersuchen, zunächst denjenigen des berühmt gewordenen Eozoon canadense. Ein von Carpenter überlassenes Originalstück zeigte Grammatitreste in Menge und in allen möglichen Stadien der Umbildung, auch im sogenannten Eozoon bavaricum fand sich das Gleiche. Die Serpentinisierung anderer Hornblendearten ist bekannt, für Grammatit ist dieselbe neu und äufserst wichtig für die Beurteilung der Eozoonbildung. (MJa. 1891. II. 90—91. Briefl. Mittl.) Sauer.

M. Bauer, *Der Basalt vom Stempel bei Marburg* (Schlufs). *Die fremden Einschlüsse.* 1. *Kalkstein*, in feinkörnig-krystalliner Ausbildung durch das basaltische Magma anscheinend wenig verändert, hat umgekehrt Einfluſs auf die Struktur und Zus. des umgebenden Basaltes gehabt, indem dieser im Feldspat grobkörniger und reicher an Magnetit geworden ist. Sonst sind auch noch Kalkneubildungen vorhanden, wohl durch Auslaugung der zum Teil sehr fein verteilten Kalkeinschlüsse entstanden und in den Hohlräumen als faseriger, zum Teil radialstrahliger Aragonit entwickelt. Über diesen folgt zum Teil bolartige Substanz, zuletzt als jüngste Generation Calcit. Vf. glaubt, dafs sich der Aragonit bereits in der noch nicht völlig erkalteten Basaltmasse, also aus h. Lagg. ausgeschieden habe. — 2. *Quarz*, von weifslicher oder grauer Farbe, recht häufig als Einschluſs im Basalte des Stempels;

er bildet nufs- bis kopfgrofse Stücke, sinkt aber auch zu Körnchen von mkr. Kleinheit herab. Allen diesen Quarzeinschlüssen fehlen die bekannten lichtgrünen Augitränder nicht, welche nach innen an eine breitere oder schmalere, das Quarzkorn umgebende Zone von grünlichem in HCl unl. Glase angrenzen. Alle Quarzkörner sind erfüllt von schlauchförmig gestalteten Luftporen, die ehedem wohl mit Fl. gefüllt gewesen sein mögen. Neben den einzelnen Quarzkörnern und -knollen sind eigentliche Sandsteineinschlüsse häufig, sie haben ganz das Aussehen des Buchit genannten, gefritteten Sandsteines, der hier in sierliche, zentimeterdicke und bis 30 cm lange Prismen abgesondert ist. U. Mikr. sieht man die einzelnen Quarzkörner des Sandsteines in einer auch für äufserst dünne Schliffe nur durchscheinend werdenden farblosen Grundmasse schwimmen. Lokal bildete sich an der Grenze zwischen letzterer und dem Quarzkorn Tridymit. Gewisse feinkörnige Sandsteinfragmente sind vollkommen verglast, sie entsprechen dann dem, was man Basaltjaspis nennt. Neben den noch vorhandenen Quarzkörnern kann man hierin eine zweifache Ausbildung von Glassubstanz konstatieren; in der Hauptmasse ist dasselbe jedenfalls direkt eingeschmolzenes Sandsteincement, das reichlich noch Quarzkörner resorbierte und dadurch für HCl unl. wurde. Dieses Glas hat eine braune oder weifse Farbe; in ihm liegen Tropfen gelben, in HCl l. Glases, wohl aus lokaler Einschmelzung leicht schmelzbarer Bestandteile des Sandsteines entstandes. Dafs der Basaltjaspis aus einem recht stark thonigen Sandstein hervorgegangen sein mufs, beweist die von W. KÜSTER in Marburg ermittelte chemische Zus. Bezeichnend ist auch der hohe Wassergehalt des Jaspis, besonders wenn man berücksichtigt, dafs mindestens die Hälfte der M. aus Quarzkörnchen besteht, ferner der hohe P_2O_5-Gehalt.

SiO_2	TiO_2	P_2O_5	CO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3 + FeO$	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
71,65	Sp.	2,36	Sp.	14,98	2,98	1,80	1,28	1,25	Sp.	4,08.

3. *Feldspat*, als Fragment eines gröfseren Karlsbader Zwillings, auf Spaltrissen von schwarzem Basaltglas durchtrümmert, welches da in engem Kontakt mit Feldspat zum Teil winzigste Spinellaggregate, zum Teil lange Nadeln eines blaugrünen Minerales zur Ausscheidung brachte. Für letzteres bleibt nur die Deutung als Glaukophan. Endlich tritt auch Tridymit innerhalb der Mikroapophysen auf.

Ein anderer Feldspateinschluſs, aus einem relativ grobkörnigen Aggregat von Feldspatkrystallen gebildet, die geradezu von einer Tridymithaut am Kontakt mit Basalt überzogen sind, weist in den eingreifenden Glasschnüren ebenfalls reichliche Tridymitneubildung auf. — 4. *Cordieritgneifs*, nach allen Richtungen hin von schmalen Schnüren beinahe isotropen grünlichen Glases durchzogen, welches teils vom Basalt aus injiziert wurde und stellenweise Spinell führt, teils eine an Ort und Stelle gebildete Schmelzmasse des Biotit darstellt. — 5. *Granit*. Innerhalb breiterer, in den Einschluſs eindringender, mit Basaltglas erfüllter Spalten haben Fortwachsungen von Feldspäten stattgefunden, dergestallt, dafs da, wo in die Spalte Orthoklas ragte, dieser nach stattgehabter Abschmelzung in dem mit Glasmasse erfülltem Raume krystallographisch begrenzt weiter wuchs, an einer anderen Stelle desgl. der Plagioklas. — 6. Einen seltenen Einschluſs bildet ein feinkörniger, aus Hornblende, Augit, Quarz und Plagioklas bestehender *Amphibolit*. (MJa. 1891. II. 232—71.) SAUER.

R. Zaloziecki, *Über Erdölsäuren*. DONATH (**92**. I. 896) hatte sich jüngst zu gunsten der Auffassung ASCHAN's (**91**. II. 865) über die Konstitution der sich im Erdöl vorfindenden Säuren ausgesprochen, und da die Ansichten ASCHAN's auch an derwärts uneingeschränkte Verbreitung gefunden haben, so hält sich Vf. für verpflichtet, auf grund seiner eigenen Verss. nochmals dieser Ansicht entgegenzutreten. Nach ASCHAN besitzen die Erdölsäuren eine geschlossene Kette (Benzolring) und Carbonsäurecharakter, nach dem Vf. eine teilweise geschlossene Kette, deren saurer Charakter lediglich einer laktonartigen Bindung des zweiten O-Atoms zur HO-Gruppe zuzu-

schreiben ist. Dabei bemerkt Vf. ausdrücklich, daſs er die von ihm früher aufgestellte Formel nur als eine vorläufige symbolische Ausdrucksweise des Verhaltens dieser Verbb. angesehen wissen will. ASCHAN gab selbst zu, daſs kein Grund vorliegt, Isomere der Hexahydrobenzoësäure anzunehmen, änderte diese Ansicht jedoch, als die physikalischen Konstanten der Hexahydrobenzoësäure abweichend von denen der Petrolsäure mit 7 C-Atomen gefunden wurden. Den Beweis des Carbonsäurecharakters der Heptanaphtencarbonsäure durch Darst. eines KW-stoffs aus derselben, der mit dem Oktonaphten MARKOWNIKOW's identisch sein soll, erachtet Vf. nicht als stichhaltig, da neben der Mitwirkung von hohem Druck und hoher Temperatur auch mit HJ gearbeitet wurde. Für überzeugender hält Vf. die Bildung eines Amids u. die Überführung dieses in ein Amin, glaubt diese Umwandlungen jedoch ebenso gut durch eine Tautomerie dieser Verbb. erklären zu können, da sie sich wie Alkohole verhalten (Darst. von Äthern und Verhalten gegen H_2SO_4). Nach Ansicht Vfs. sind die Erdölsäuren keine Carbonsäuren, sondern Laktoalkohole. Solche Laktoalkohole fand Vf. in der Reinigungsmasse von Petroleum in der teerigen M. auf u. isolierte sie folgendermaſsen: Abfallschwefelsäure wurde auf 40° Bé. verd., worauf sich eine obere teerige und eine untere saure, dunkelgefärbte Schicht absonderte. Die teerige Schicht wurde nach dem Auswaschen mit überhitzten Dämpfen destilliert u. lieferte unter Abscheidung von S, H_2S u. SO_2 ein gelb gefärbtes, öliges Destillat, dessen verseifbarer Anteil auf Zusatz von HCl lichtgelbe Massen lieferte, die durch Darst. von Salzen und Äthern als ein Gemisch von reinen Laktoalkoholen erkannt wurden und die den Hauptanteil der durch H_2SO_4 dem Erdöl entzogenen Prodd. ausmachten. — Gegen die Auffassung als Naphtencarbonsäuren spricht auch die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht durchführbare Oxydierung der Naphtene einerseits und die leichte Oxydierbarkeit des Erdöls andererseits. — DONATH hatte Bedenken geäuſsert gegen die Möglichkeit der Oxydation höherer CH_4-KW-stoffe bei hohen Temperaturen unter Einw. von O, denen Vf. die Oxydation des festen Paraffins zu Fettsäuren als bewiesene Thatsache entgegenhält. Sekundäre, tertiäre und quaternäre Isomere höherer Paraffine mit an und für sich mehr labiler Bindung werden nach Ansicht Vfs. noch weit leichter oxydierbar sein. Eine weitere Quelle der Fettsäurebildung liegt fernerhin in der leichten Oxydation der Laktoalkohole, wie sie unter Einw. von HNO_3 oder H_2CrO_4 beobachtet worden ist. Vf. erhielt hierbei neben Essigsäure auch höhere Fettsäuren, übereinstimmend mit den Angaben von HELL u. MEDINGER (B. **10**. 45). Nonyl- oder Nonylonsäure wurde zwar nicht erhalten, wohl aber eine der Heptylsäure nahekommende Verb. — Vf. verkennt nicht, daſs ein gewisser Bruchteil der KW-stoffe des Erdöls als hexahydrierte aromat. KW-stoffe aufzufassen seien, jedenfalls aber nicht die Hauptmasse, welche R. HAACK u. RAYMAECKER nach ihrem DRP. in einbas. Fettsäuren überführen konnten. (ChZ. **16**. 905—7. Lemberg. Vers.-Stat. f. d. Petrol.-Ind.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

W. Migula, *Die bakteriologische Wasseruntersuchung*. (**92**. II. 54.) Im dest. W. vermehren sich nur wenige Arten von Bakterien; die meisten sterben darin nach einer mehr oder weniger reichen Vermehrung ab. Nicht wesentlich anders verhält es sich mit dem Keimgehalt u. der Artzahl in demjenigen Trinkw., welches sich als rein im chemischen Sinne erwiesen hat. In chemisch schlechten Trinkwässern, besonders in solchen, die artenreich sind, findet auch eine energische Vermehrung statt, aber dieselbe dauert viel länger an und eine Abnahme der Keime tritt erst viel später ein. Dies sucht Vf. an einer Reihe von Trinkwässern, deren chemische Analyse und bakteriologische Untersuchungsergebnisse aufgeführt sind, nachzuweisen.

Die Zahl der Arten muſs das Maſsgebende bei der Beurteilung von Trinkwasser sein, denn alle Bakterienspezies, welche höhere Ansprüche an den Gehalt des W. an Nährstoffen stellen und sich in allen wirklich unreinen Wässern vorfinden, sterben in einem chemisch rein befundenen bald ab. (U. wie verhält sich das „chemisch reine" W., wenn es genossen wird, solange die pathogenen Keime sich darin noch lebend erhalten haben? In diesem Falle würde uns die Kenntnis der Arten zur Beurteilung sehr wenig nützen! D. Ref.) Besonders auf die Fäulnisbakterien scheint es der Vf. abgesehen zu haben. Die Fäulnisbakterien, wie M. ureae, ureae liquef., versicolor, albus liquef., Bacillus termo, coli commune, Bac. ureae, BRIEGER's Fäcesbacillen, Proteus vulgaris, kommen nur in chemisch schlechtem Trinkwasser vor, und wir sollen ohne weiteres ein W. als schlecht bezeichnen, welche eine gröſsere Menge solcher Fäulnisbakterien und in gröſserer Keimzahl enthält. (D. s. Kesselbrunnen- und Oberflächenwasser, zu deren Verurteilung weder eine chemische, noch bakteriol. Unters. überhaupt nötig ist, sondern die von vornherein als infektionsverdächtig gelten. D. Ref.) Nach dem Vf. ist es für die Unters. ganz gleichgiltig, ob das W. frisch oder nach einigen Stunden oder selbst Tagen untersucht wird. Denn eine Vermehrung von Fäulnisbakterien ist nur in einem W. möglich, welches unrein ist, sie findet niemals statt in einem reinen W. Wo sich also zahlreiche Kolonien von Fäulnisbakterien finden, ist das W. unter allen Umständen unrein, gleichgiltig ob die Zahl der Keime im W. bei der Probeentnahme sehr gering oder sehr groſs war.

Welche Bakterien haben wir nun als Fäulnisorganismen anzusehen? Da es eine sehr umfangreiche Arbeit wäre, alle Fäulnisbakterien zu isolieren u. zu charakterisieren, so empfiehlt Vf. einen Mittelweg, nämlich das Verhältnis der Gesamtkolonienzahl zur Artenzahl festzustellen. Echte Fäulnisbakterien fand Vf. thatsächlich nur in solchen Wässern, welche mehr als 10 Arten beherbergten (**90**. II. 758). Schlieſslich giebt Vf. Vorschriften zur Probeentnahme, Unters. des W., zur Zählung und Feststellung der Bakterienanzahl bezw. -Arten, und schlieſslich eine Aufzählung und Beschreibung von 49 der verbreitetsten Arten von Wasserbakterien. (Gas. **35**. 326—30. 351—55. 366—71. Karlsruhe.) PROSKAUER.

J. Wiesner, *Über den mikroskopischen Nachweis der Kohle in ihren verschiedenen Formen und über die Übereinstimmung des Lungenpigments mit der Ruſskohle.* Zur Unterscheidung der verschiedenen, zum gröſsten Teil aus Kohlenstoff bestehenden kohlenartigen Körper, Ruſs, Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit u. Graphit voneinander benutzt der Vf. das Verhalten derselben gegen eine Lsg. von Chromsäure in konz. H_2SO_4. Diese Lsg. wird hergestellt, indem eine kaltgesättigte Lsg. von Kaliumpyrochromat mit überschüssiger H_2SO_4 behandelt und so viel W. zugesetzt wird, als nötig ist, um die sich ausscheidende Chromsäure in Lsg. überzuführen. Bei Behandlung von *Braunkohle* mit diesem Reagens wird dieselbe farblos und läſst einen häufig nicht mehr histologisch bestimmbaren Gewebsdetritus zurück, welcher sich in Kupferoxydammoniak auflöst und durch Chlorzinklsg. violett färbt, also die Rkk. der Cellulose zeigt; da auch diese der Einw. der Chromsäure nicht auf die Dauer widersteht, so wird die Braunkohle, abgesehen von mineralischen Beimengungen, durch Chromsäure zerstört. Alle übrigen der Unters. unterzogenen Kohlenarten enthalten eine zumeist geringe Menge einer durch Chromsäure leicht oxydierbaren Substanz, wobei das Reagens braun u. endlich grün wird. Aber selbst nach wochenlanger Einw. des frischen Reagens erfährt der Rückstand keine sichtliche Änderung und wird wie amorpher Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur durch Chromsäure nur auſserordentlich langsam angegriffen. *Anthracit* besteht der Hauptmasse nach aus einer durch Chromsäure so gut wie nicht zerstörbaren schwarzen Substanz (amorpher Kohlenstoff) und ferner aus einem tiefbraunen, durchscheinenden Körper, welcher durch Chromsäure langsam oxydiert wird, aber keine Cellulose zurückläſst. *Steinkohle* verhält sich u. Mk. wie ein Gemenge von Anthracit u. Braunkohle, hinter-

läßt mithin nach Einw. von Chromsäure noch kleine Mengen von Cellulose. Sogen. *Rothkohle* (braune Holzkohle) wird durch Chromsäure vollkommen zerstört. In einem bestimmten Stadium der Chromsäurewirkung bleibt Cellulose in Form wohlerhaltenen Holzgewebes zurück, welches vor der Zerstörung lange, dunkle Fäden (Reste von Außenhäuten) und zarte Ringe (äußerste Grenzen der Tüpfel) erkennen läßt, wodurch eine Unterscheidung von Braunkohle ermöglicht wird. *Schwarzkohle* (schwarze Holzkohle) wird, abgesehen von kleinen Mengen leicht oxydierbarer Substanz im Reagens fast gar nicht angegriffen. Frisch auf einer Glasplatte aufgefangener *Ruß* besteht aus überaus feinen, schwarzen, in Chromsäurelsg. sich wochenlang erhaltenden Kohleteilchen und zum Teil ineinander fließenden Tröpfchen von ölartiger Beschaffenheit. Der aus der Atmosphäre sich niederschlagende Ruß besteht zum Teil aus feinen Kohlepartikelchen, zum Teil aus Aggregaten solcher Partikeln, welche entweder dendritische Formen oder unregelmäßige, seltener rundliche Brocken bilden, welche in brauner Grundmasse feine, schwarze Körnchen führen oder ein bloßes lockeres Aggregat der letzteren sind. Das *schwarze Lungenpigment*, welches im Laufe des Lebens sich in jeder menschlichen Lunge, besonders im interlobularen Bindegewebe der Lunge ansammelt, besteht aus Rußkohle in Form kleinerer oder größerer dunkler Körper, welche durch Chromsäure in feine, punktförmige, wochenlang in diesem Reagens sich anscheinend unverändert erhaltende Körnchen zerfällt. Melanine, die schwarzen Pigmente von Haaren und Augen, sind im Lungengewebe nicht enthalten; dieselben unterscheiden sich von den Körnchen des Lungenpigments durch ihre leichte, häufig schon nach wenigen Minuten erfolgende Zerstörung in Chromsäurelsg. (MCh. **13**. 371—410. [24/3.] Wien.) BODLÄNDER.

F. W. Schmidt, *Läßt sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen?* Bei Behandlung von käuflichem Zinkstaub mit HCl wurde das gesamte Arsen als Arsenwasserstoff verflüchtigt; der Arsengehalt des Zinkstaubs wurde einmal durch Dest. mit Ferrochlorid und Wägung des Nd. von As_2S_3 bestimmt, der im Destillat nach Einleiten von H_2S entstand, in einer anderen Probe durch Behandlung mit HCl, Leiten des Gases in zwei Gefäße mit Silberlsg. von der Konzentration 1 : 50 und 1 : 10, Abscheidung des überschüssigen Silbers durch Chlornatrium u. Titration mittels $^1/_{10}$-Normaljodlsg. Beide Analysen ergaben genau übereinstimmende Zahlen. Als indessen eine Lsg. von arseniger Säure bekannten Gehaltes mit Zink und HCl behandelt und das in die Silberlsg. gelangende Arsen auf gleiche Weise wie oben bestimmt wurde, zeigte sich, daß etwa 5% des Arsens im Entwickelungskolben zurückblieben. Dieser Rückstand wurde vollständig als Arsenwasserstoff übergetrieben, als gegen das Ende der Wasserstoffentwickelung Zinnchlorür in den Entwicklungskolben gegeben wurde; sofort entstand in der Silberlsg. ein neuer Nd. von Silber, und die Gesamtmenge des Arsens in der Silberlsg. stimmt genau mit dem zugefügten und in dem nicht vollständig arsenfreien Zink enthaltenen Arsen überein. Der Vf. will prüfen, ob sich eine Trennung des Arsens vom Antimon darauf stützen läßt, daß Arsenwasserstoff nur metallisches Silber, Antimonwasserstoff aber Antimonsilber aus der Lsg. ausfällt. (ZAnorg. **1**. 353—59. München. 24/6.) BODLÄNDER.

K. Okada, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der organischen Substanzen.* RUBNER hatte bereits Verss. angestellt, durch Kochen org. Substanzen mit konz. H_2SO_4 ihren Kohlenstoff zu CO_2 zu oxydieren. Vf. hat auf Veranlassung RUBNER's diese Verss. wieder aufgenommen und ist zu einem Verf. gekommen, den C und N in einer Operation zu bestimmen. Der KJELDAHL'sche Erhitzungskolben ist mittels eines eingeschliffenen Stöpsels mit zwei Waschflaschen verbunden, an die sich eine lange PETTENKOFER'sche Barytröhre anschließt. Von den Waschflaschen ist die eine mit W., die zweite mit $KMnO_4$-Lsg. beschickt. Letztere Flasche ist außerdem mit einer Barytflasche verbunden, so daß man mittels einer

Wasserstrahlpumpe CO_2-freie Luft durch die Flaschen und die Barytröhre saugen kann. Die Oxydation nimmt man mit 20 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen konz. und rauchender H_2SO_4 und Hg vor. Feste Substanzen wiegt man in einem selbstgemachten Schiffchen aus Zinnfolie ab und bringt sie in den Zersetzungskolben. Flüssige Stoffe werden in einem aus Zinnfolie hergestellten Schälchen zur Trockne eingedampft; das Sn wirkt begünstigend auf den Oxydationsprozeſs ein. Nach beendetem Vers. wird das Barytw. mit Oxalsäure (2,8636 g im Liter; 1 ccm = 1 mg CO_2) zurücktitriert. Die Zahlen fielen um einen sehr kleinen Wert (bei Kohlehydraten und Fetten) geringer aus als der Theorie entspricht. Vf. glaubt, daſs sich das Verf. auch für aromatische Verbindungen anwenden lasse. Für Körpergemische, wie Fleisch, Milch, Harn, Fäces etc., ist es verwertbar; das Verf. arbeitet schnell. Über die Verwendung desselben zur Sauerstoffbestimmung wird Vf. noch berichten. (AH. **14**. 364—73. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

E. Waller und **H. T. Vulté**, *Analyse von Chromeisenstein.* Zum Aufschlieſsen verwendet man ein Gemisch aus Borax und Kaliumnatriumcarbonat, daſs man durch Schmelzen von zwei Teilen Boraxglas mit drei Teilen eines äquimolekularen Gemisches von Kalium- und Natriumcarbonat erhält; man gieſst die Schmelze auf eine kalte Oberfläche, pulvert sie und hebt sie bei Luftabschluſs auf. Man schm. 0,5—1 g des Chromeisensteins in einem Platintiegel unter häufigem Umrühren mit einem Platindraht mit der fünf- bis sechsfachen Menge des Schmelzgemisches, welches durch den Boraxgehalt zähflüssig wird, und verhindert, daſs unaufgeschlossene Teile des Chromeisensteins zu Boden sinken. Man l. die Schmelze in W., filtriert und dampft ein, indem man so lange Ammoniumnitrat zufügt, bis kein NH_3 bei erneutem Zusatz mehr entweicht; man dampft zur Trockne, befeuchtet mit etwas HNO_3 und erhitzt wieder zur Trockne. Durch die Behandlung mit Ammoniumnitrat und Eindampfen wird das Mangan als Superoxyd abgeschieden und die Hauptmenge der Thonerde in solche Form übergeführt, daſs sie in Säuren unl. wird, so daſs beim Aufnehmen des Rückstandes mit W., dem etwas HNO_3 zugesetzt ist, wesentlich nur Chromat und Nitrat von Alkalien in die Lsg. übergeht. Man reduziert das Chromat durch Zufügung von HCl und SO_2, verjagt den Überschuſs der SO_2, neutralisiert mit NH_3, giebt etwas Schwefelammon hinzu, kocht, filtriert, l. den Nd. wieder in HCl u. fällt nochmals mit NH_3, um ihn von Alkalien zu befreien, filtriert, glüht und wägt als Cr_2O_3. (Sch. **13**. Nr. 3; ChN. **66**. 17—18. 8/7.) BODLÄNDER.

Ernst Suhr, *Kritische Studien über die quantitative Bestimmung des Glycerins.* Es wurde zuerst die von DIEZ angegebene Benzoylchloridmethode (**87**. 877.) geprüft und verbessert. Da das Trocknen des benzoësauren Glycerinesters, wie es DIEZ vorschreibt, keine genauen Resultate giebt, weil einmal der Nd. sich nicht gut auswaschen läſst, dann aber auch beim Trocknen Zerss. zu erleiden scheint, so wurde der Ester mit $^1/_2$ normal alkoh. Kalilauge verseift und das Glycerin aus dem Verbrauch daran (durch Zurücktitrieren mit $^1/_2$ Normal-HCl) berechnet. Die Zahlen, die so mit wss. Glycerinlsgg. erhalten wurden, fielen unter sich gleichmäſsig aus. Wenn man einen Überschuſs an Benzoylchlorid anwendet, kann die Konzentration der Glycerinlsg. stärker wie 2% sein. — In zweiter Linie wurde an wss. Glycerinlsgg. das Verf. von TÖRRING (**89**. I. 332) geprüft, wobei an dem Destillationsapparate einige kleine Abänderungen getroffen waren. Das dest. Glycerin wurde durch Benzoylchlorid in den Ester verwandelt u. durch alkoh. KHO wie oben ermittelt. Das Verf. gab gute Resultate. In gleicher Weise dienten wss. Lsgg. von reinem Glycerin dazu, um das Verf. von PLANCHON (**88**. 1137), beruhend auf der Bestimmung der durch Oxydation mittels $H_2SO_4 + KMnO_4$ entwickelten CO_2, zu studieren. Hierbei bediente sich Vf. des von GRÜNWALD (Diss. Jena 1889) benutzten Apparates; statt des $CaCl_2$-Turmes wurde ein LIEBIG'scher Kühler eingeschaltet, um die groſse Menge von

Wasserdämpfen zu kondensieren. Zwischen dem Kühler u. den LIEBIG'schen Kaliapparaten befanden sich 2 U-Röhren. Die erste U-Röhre enthielt nur einige Stückchen $CaCl_2$, um ein Zusammenballen desselben u. dadurch verursachtes Verstopfen des Apparates zu vermeiden. Durch den ganzen Apparat wurde entkohlensäuerte Luft während der Operation hindurch geleitet. Die Verss. führten zu befriedigenden Resultaten, da das Verf. schnell arbeitet. Man wird es anwenden zur Bestimmung des Glycerins in wss. Lgg. und von Handelsglycerin, in denen keine anderen organ. ischen Substanzen vorhanden sind. — Wurde das Glycerin in wss. Glycerinlsgg. nach der Reichsmethode bestimmt, so wurden grofse Verluste daran erhalten. Das so aus Weinen gewonnene Glycerin war sehr unrein und bestand nur zu ca. 50% aus wirklichem Glycerin (vergl. auch FRIEDEBERG-PROSKAUER PCH. **33**. 369), was Vf. durch Behandlung des extrahierten Glycerins nach TÖRRING-DIEZ nachwies. Eine wesentliche Verunreinigung desselben liefern endlich auch die N-haltigen organischen Körper im Weine.

Um in gegorenen Getränken das Glycerin nach TÖRRING-DIEZ zu bestimmen, verfährt man so, wie TÖRRING angegeben hat. Bei Weinen unter 5% Extraktgehalt ist eine Reinigung (durch Eindampfen mit Gips und Extrahieren mit abs. A. etc.) nicht mehr nötig; man hat in diesem Falle nur noch für eine gründliche Entfernung des A. Sorge zu tragen. Bei Weinen über 5% Extrakt ist die Reinigung mit Gips etc. nötig. (AH. **14**. 305—36. Lab. d. kgl. Unters.-Anst. Erlangen.) PROSKAUER.

Manseau, *Über das Vorkommen und die Bestimmung der Äpfelsäure im Wein.* Vf. ist der Ansicht, dafs es richtiger sei, die Gesamtsäure des Weines auf H_2SO_4 statt auf Weinsäure zu berechnen, da der Wein neben Weinsäure ja bekanntlich noch gewisse Mengen anderer Säuren enthalte, z. B. Äpfelsäure. Diese letztere findet sich in wechselnden Mengen in frisch abgezogenen Weinen, die zur Cognacdarstellung verwendet werden; ihre Menge vermindert sich mit dem Reifen der Trauben und mit dem Alter des Weines. ORDONNEAU fand in einzelnen Weifsweinen sogar mehr Äpfelsäure als Weinsäure. Vf., der im Interesse des Cognacer Weinhandels Weine verschiedener Herkunft unters. hat, konnte Äpfelsäure in allen Fällen in Form von Ca-Dimalat isolieren. Nach ORDONNEAU und BRUNNER erhielt Vf. zunächst ein Gemisch von Ca-Tartrat und Ca-Tartromalat, welches letztere dem Ca-Glykolat von ERLENMEYER und dem Ca-Glyoxylat von BRUNNER entsprechen soll. Wird dieses Gemisch bei Kochhitze mit verd. H_2SO_4 behandelt, so zers. es sich in Ca-Tartrat und Ca-Dimalat. Letzteres Salz konnte aus jungen Weinen in sehr erheblicher Menge isoliert werden, aus alten Weinen dagegen nicht einmal in Spuren. — Man fällt zur Bestimmung der Äpfelsäure den Wein nach BERTHELOT zur Abscheidung der Weinsäure, der Tartrate u. des gröfsten Teils der Ca-Salze mit geringem Überschufs an 90—95%igem A. und fügt darauf $Ca(OH)_2$ in geringem Überschufs hinzu. Nach 24stündigem Stehen sammelt man das Ca-Malat und krystallisiert es aus verd. HNO_3 um. Die Ggw. von $Ca(NO_3)_2$ stört die Ausfällung des Ca-Dimalats nicht, ebensowenig stören auch $CaCl_2$ oder $CaSO_4$. (Bull. des trav. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux; RFa. **5**. 190—91.) HEFELMANN.

Niederstadt, *Jahresbericht über die Untersuchung von Weinen und Cognacs in Hamburg.* In erster Linie prüft Vf. die sogenannten Medizinalweine für Genesende und Kinder. Von Tokayerweinen verlangt man in dieser Beziehung einen mäfsigen A.-Gehalt. Zwei reine Tokayerweine enthielten: 9,36—9,50 Volumprozente A.; 21,28 bis 23,05% Extrakt; 0,492—0,244% Asche; 0,087—0,070% K_2SO_4. Andere Tokayerweine ergaben 14—16 Volumprozente A.; Portweine zeigten Zusätze von Saft aus trockenen Rosinen, Glykose und Fruchtsäften. Echter Samoswein enthielt: 12,46 Volumprozente A.; 17,90% Extrakt; 10,40% Zucker; 0,278% Asche; 0,089% K_2SO_4; 0,032% P_2O_5 und ergab die Polarisation —13°. — *Cognac.* Vf. erwähnt, dafs man nach Cognac

A. in enormen Mengen einführt, um ihn als Cognac zu exportieren. Die Cognacproduktion beträgt nur 10 000 hl, während die Ausfuhr sich auf 300 000 hl beläuft. Spanien, Egypten, Rumänien und Deutschland fabrizieren auch Cognac, der dem französischen Cognac sehr nahe kommt. Bei Cognacs aus Wein ohne Zusatz von A. will Vf. stets eine Asche mit 0,016—0,025% Phosphaten gefunden haben, die den Artefakten fehlen soll. Amylalkohol führen die Cognacs aus Frankreich ca. 0,005%; ein deutscher Medizinalcognac war frei davon. (RFa. 5. 195—96.) HEFELMANN.

O. Müller, *Quantitative Bestimmung des Indigotins im Indigo des Handels.* Vf. führt 0,5 g des käuflichen Indigos mit 10 g H_2SO_4 (erhalten aus 7 Teilen konz. 95,5%iger H_2SO_4 und 3 Teilen rauchender H_2SO_4 mit 30% SO_3) in der Wärme in das Disulfosalz über, verd. die Lsg. nach beendeter Rk. auf 1 l und titriert mit n/280 Normal-$KMnO_4$. Bei der angegebenen Verdünnung der $KMnO_4$- u. Säurelsg. soll $KMnO_4$ erst nach vollständiger Oxydation des Indigos zu Isatin auf die Beimengungen oxydierend einwirken. Der Endpunkt wird erkannt an dem gleichzeitigen Verschwinden des Olivefarbtons und dem Klarwerden der Fll. Reines Indigotin liefert nach Beendigung der Rk. eine rein gelbe Farbe, einige Indigosorten geben eine gelbe Farbe mit einem Stich ins Braune und andere eine gelbe Farbe mit rötlichem Stich. (Z. **24**. 275; ChZ. **16**. Rep. 206.) HEFELMANN.

Striegler, *Bestimmung des Invertzuckers mit dem Soldaini'schen Reagens.* BAUMANN und OTTO haben (**91**. II 729) auf eine schwache Seite der vom Vf. veröffentlichten Methode der Bestimmung des Invertzuckers in Melassen (**91**. I. 211) aufmerksam gemacht. Es betrifft dies die Anwendung von Soda zur Ausfällung des Kalkes. Dieser Einwand wird vom Vf. als berechtigt anerkannt, und er hat sich daher bemüht, ein anderes Fällungsmittel für den Kalk zu finden. Ein solches ist ein Gemisch von oxalsaurem Salz und doppelt kohlensaurem Natron. Man l. 25 g Oxalsäure in möglichst wenig W., neutralisiert mit Soda, bis ein starker Nd. von doppelkohlensaurem Natron entsteht, u. füllt bis auf 500 ccm auf. Diese abgeänderte und auf alle Prodd. der Zuckerfabrikation ausgedehnte Methode der Invertzuckerbestimmung mit dem SOLDAINI'schen Reagens wird nun folgendermafsen ausgeführt. Man wägt 20 g der betreffenden Substanz ab, l. im Kolben zu etwa 140—150 ccm auf, setzt je nach der Art des zu untersuchenden Produktes 10—30 ccm der Lsg. von oxalsaurem und doppelkohlensaurem Natron zu, erhitzt bis zum Kochen, läfst einige Male aufwallen, kühlt ab u. füllt auf 200 ccm auf, schüttelt mit 1—4 g Blutkohle u. filtriert. 50 ccm des Filtrats werden mit 100 ccm SOLDAINI'schem Reagens in der üblichen Weise weiter behandelt. Zur Herstellung des SOLDAINI'schen Reagens nimmt Vf. anstatt 297 g Kaliumdicarbonat nur 150 g, an Stelle der anderen 147 g fügt er die äquivalente Menge K-Carbonat hinzu (also 101,4 g). Man umgeht auf diese Weise alles Erwärmen zum Zweck des Austreibens eines Teils der CO_2, man l. einfach die abgewogenen Mengen beider Salze in ca. 50° w. W. (600 ccm), fügt 100 ccm der Kupferlsg. (34,63 g in 500 ccm) hinzu und stellt auf 1 l. ein. (ZRüb. 1892. 457—64. Juni.) SACHSSE.

F. G. Wiechmann, *Bestimmung von Saccharose, Dextrose und Lävulose in Gemischen.* Die Methode erfordert zwei Gewichtsbestimmungen und eine polarimetrische Beobachtung. Von dem zu untersuchenden Stoffe wird eine Lsg. von beliebiger Dichte hergestellt. Diese Dichte wird mittels der Wage genau festgestellt u. daraus in der folgenden Weise die Anzahl Gramme der Lsg. berechnet, die 10,000 g Trockensubstanz enthalten. Man bestimmt nämlich die der gefundenen Dichte entsprechenden Brixgrade und dividiert 100 durch diese Zahl. Der Quotient ist die Anzahl Gramme der Lsg., worin 1,00 g Trockensubstanz enthalten sind, und diese Zahl, mit 10 multipliziert die Anzahl Gramme der Lsg., die 10,000 g Trockensubstanz entspricht. Diese Menge wird abgewogen, in ein genau gemessenes Glas von 100 ccm gebracht und

zu 100 ccm aufgefüllt. Die damit auszuführenden Bestimmungen sind: *Optische Untersuchung.* Man füllt etwas von der Lsg. in eine Polarisationsröhre mit Wassermantel, taucht ein Thermometer in die Lsg., liest bei 20° die Drehung ab u. reduziert auf die Drehung im 100 mm Rohre. Ist ein Zuckerpolarisationsinstrument benutzt worden, so ist die Ablesung in Kreisgrade umzurechnen, wozu bei Instrumenten für Normalgewicht 26,048 g, der Faktor 0,346 für Na-Licht in Anwendung kommt. *Gewichtsbestimmung vor der Inversion.* Von der 10%igen Lsg. wird so viel abgewogen, wie 1,0 g Trockensubstanz entspricht. Man verdünnt auf 150 ccm u. nimmt hiervon 24,4 ccm entsprechend 0,1628 Trockensubstanz. Dann bringt man 50 ccm FEHLING'sche Lsg. zum Kochen, fügt während des Kochens die 24,4 ccm Lsg. hinzu und kocht noch 3 Minuten lang, dann entfernt man die Flamme, fügt kaltes, vorher ausgekochtes W. hinzu, um weiteren Absatz von Cu_2O zu verhindern, und filtriert wie üblich. Man berechnet aus dem Cu_2O das metallische Cu und aus diesem den entsprechenden Zuckerwert (nach den Tabellen der deutschen Steuerbehörde) und daraus durch Vermehrung um $^1/_{20}$ die Gesamtmenge der reduzierenden Zucker. *Gewichtsbestimmung nach der Inversion.* Von der ursprünglichen 10%igen Lsg. wiegt man die 5 g Trockensubstanz enthaltende Menge ab, invertiert mit 4 ccm HCl von 1,20 durch 5 Minuten langes Erhitzen auf 67° im kochenden Wasserbade, kühlt auf die Temperatur, bei der das Kölbchen ausgemessen war, ab u. füllt auf 100 ccm auf. Von dieser Lsg. nimmt man 20 ccm, neutralisiert mit Soda, füllt mit W. auf 150 ccm auf und entnimmt davon 24,4 ccm entsprechend 0,1628 Trockensubstanz, womit man dann wie oben verfährt. Der aus der Tafel entnommene Wert stellt die Gesamtmenge der vorhandenen Zucker dar, als Saccharose ausgedrückt. Zieht man den vorher gefundenen Zuckerwert ab, so erhält man als Unterschied die wirklich vorhandene Menge Saccharose.

Die Berechnung geschieht nach folgenden Gleichungen, worin bedeutet: a die Menge der Saccharose, b die Gesamtmenge der reduzierenden Zucker, x die Menge der Dextrose, y die der Lävulose, s das spezifische Drehungsvermögen der Saccharose durch 100 geteilt, d dasselbe für Dextrose ebenfalls durch 100 geteilt, l dasselbe für Lävulose durch 100 geteilt, p die abgelesene Drehung im Kreisgraden. Dann ist:

$$as + xd - yl = p,$$

woraus:

$$x = \frac{p + yl - as}{d}.$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichung $x + y = b$ ein, so ergiebt sich:

$$y = \frac{bd - p + as}{l + d}.$$

Da y die Menge der Lävulose darstellt, so ist $b - y$ die Menge der Dextrose. (ZRüb. 1892. 440—47. Juni.) SACHSSE.

Moritz Hamburger, *Bestimmungsmethoden des Extraktgehaltes im Malze.* Bisher war es in dem Laboratorium des Vfs. üblich, 50 g Malz mit 250 g W. zu maischen und die auf 15° abgekühlte Maische auf das ursprüngliche Nettogewicht von 300 g mit W. zu ergänzen. Nachdem die Maische mit dem zugesetzten W. gut vermischt war, wurde zuerst eine ordentliche Portion abgetropfter Treber auf das Filter gebracht, sodann erst der übrige Teil der Maische auf einmal möglichst vollständig aufgegossen. Nun wurden 100 ccm Würze ohne Verlauf zu nehmen abfiltriert, und dann mit einem REISCHAUER'schen Pyknometer die Dichte des Filtrats bestimmt und mit Hilfe der SCHULZE-OSTERMANN'schen Tabelle der Extraktgehalt des Malzes berechnet. Nachdem aber auf dem land- und forstwirtschaftlichen Kongresse in Wien vereinbart worden war, die abgekühlte Maische auf ein Nettogewicht von 450 g

zu bringen, so liefs Vf. nach diesem und nach früherem Verf. vergleichende Verss. anstellen, die unerwartet das Resultat ergaben, dafs die nach der neuen Variante erhaltenen Ausbeuten viel niedriger waren als die nach der alten. Dieser Befund war die Veranlassung zu der vorstehenden sehr ausführlichen Unters. des Vfs., als deren hauptsächlichste Resultate sich die folgenden hinstellen lassen. Die Eigenschaft der eingemaischten, mit W. gesättigten Treber, der Würze Extrakt zu entziehen ist die Ursache, weshalb im Filtrate stets eine zu geringe Durchschnittsdichte gefunden wird. Das Vermögen der Treber, der mit ihnen gleichzeitig bereiteten Würze Extrakt zu entziehen, ist, gleiche Würzevolumina vorausgesetzt, um so gröfser, je gröfser die wahre Proportionalitätszahl der Würze ist, und je mehr Treber im Verhältnis zur Würze erzeugt wurden. Dadurch, dafs die Treber im Verlaufe der Filtration immer weniger und weniger Extrakt zurückhalten, steigt die Dichte des Filtrats. Dadurch, dafs die Entziehung des W. aus der Maische nur von dem Gewichte und der Beschaffenheit der Treber u. des Filterpapiers u. nicht von der Konzentration der Würze abhängt, findet man, bei Benutzung gleicher grofser Volumteile zur Dichtebestimmung, bei konzentrierteren Würzen kleinere Differenzen als bei verdünnten. Aus derselben Ursache erhält man bei Benutzung gleich grofser Endvolumina zur Dichtebestimmung ein höheres Resultat bei einer verd. Maische als bei einer konzentrierteren. (ZBr. **15**. 153—55. 29/4. 161—66. 6/5. 169—74. 13/5. 181—83. 20/5. 190—95. 27/5.)

SACHSSE.

L. Hiltner, *Verfahren, Verfälschungen von Erdnufskuchen und Erdnufsmehlen annähernd quantitativ zu bestimmen.* Die Erkennung einer Verfälschung mit Mohn ist leicht, weil Erdnufs stärkehaltig, Mohn stärkefrei ist. Mit Jod behandelt färben sich daher die Erdnufsteilchen schwarz, während die Mohnsamenfragmente eine intensiv gelbe Farbe annehmen. Will man eine quantitative Bestimmung vornehmen, so schüttet man auf eine berandete Porzellanplatte, am einfachsten auf den Rücken eines Tellers ungefähr 0,2 g der zu untersuchenden Probe auf ein Häufchen und tropft auf dieses solange Jodtinktur, bis sämtliche Teile vollständig durchtränkt sind. Nach einigen Minuten verteilt man dann das Mehl durch den Strahl einer Spritzflasche auf die ganze Fläche der Platte. Die überstehende Fl. mufs noch Jod enthalten und ist durch Zusatz einiger Tropfen A. zu klären. Man läfst dann nach Wegsaugen der Fl. die ganze Probe eintrocknen und trennt die verschiedenen gefärbten Teile durch Auslesen unter Zuhilfenahme einer schwachen Lupe voneinander. Durch Wägung der getrennten Teile bestimmt man schliefslich das Verhältnis beider. Enthält die Probe neben den mit der Lupe oder mit bloſsem Auge deutlich isolierbaren Körnchen auch feine, staubartige Teilchen, die sich nach ihrer Farbe nur schwierig trennen lassen, so bringt man die mit Jod behandelte, getrocknete Mittelprobe auf das 0,25 mm Sieb und wendet bei dem meist geringen Absieb das Schätzungsverfahren an, während der nicht durch dieses Sieb gegangene Anteil ausgelesen wird. Nach demselben Verfahren kann man auch fast alle anderen Beimengungen, die erfahrungsmäfsig in Erdnufsrückständen vorzukommen pflegen, annähernd bestimmen. In den meisten Fällen wird der Zusatz bereits vor dem Auspressen der Erdnüsse stattgefunden haben, d. h. derselbe wird von ebenfalls Öl liefernden Früchten oder Samen herrühren. Dieselben sind aber sämtlich, soweit sie hier in Frage kommen, frei von Stärke. (LVSt. **40**. 351—55. 8/7.) SACHSSE.

Patente.

E. A. Stein, Brüssel, **A. H. J. Bergé** und **E. A. de Roubaix**, Antwerpen, *Verseifung von Fettkörpern durch Behandlung mit schwefliger Säure oder Disulfit unter Druck.* Die Fettkörper und Öle werden in Autoclaven mit Rührwerk mit

einer $2^1/_2$—3%ig. Lsg. von schwefliger Säure, bezw. mit Disulfiten bei einer Temperatur von 170—200° C. u. einem entsprechenden bis zu 18 Atmosphären steigenden Überdruck behandelt. Nach etwa 9 Stunden ist die Zerlegung der Fettkörper in Fettsäuren und Glycerin vollständig. Nähere Angaben werden über die Verseifung von Palmöl und Talg gemacht. (Pbl. **13**. 385. DRP. 61 329. 20/2. 91.)

J. S. Fairfax, London, *Darstellung plastischer Massen aus geschwefelten Ölen und Pyroxylin zum Überziehen von Geweben, Papier, Leder u. s. w.* Diese Massen werden durch inniges Mischen von geschwefelten Ölen oder Schwefelbalsam mit Pyroxylin oder löslicher Nitrocellulose und Amyl-, Propyl- oder Butylacetat oder Mischungen dieser Lösungsmittel unter einander oder mit Petroleumnaphta, event. noch unter Zusatz von Farbmitteln und von Campher hergestellt. Zum Überziehen von Textilstoffen, Papier und Leder eignet sich folgendes Mischungsverhältnis: 31,8 l Butylacetat, 13,6 l Petroleum, 6,8 kg Pyroxylin, 13,6—18,1 kg geschwefeltes Öl, 0,45 bis 0,9 kg Färbemittel. Bei Zusatz von Campher soll das Produkt sich auch als Ersatz für Kautschuk eignen. (Pbl. **13**. 381. DRP. 61 462. 25/4. 91.)

J. H. Parkinson, Stretford, England, *Darstellung einer schwammig porösen Permanganatmasse.* Die zur Darstellung von Sauerstoff dienende Permanganatmasse wird in der Weise hergestellt, daſs man Kalium- oder Natriumpermanganat mit Kaolin zu einer breiartigen Masse zusammenmischt und das Ganze in einem teilweisen Vakuum behufs Trocknung und Erhärtung erhitzt. Die Masse ist alsdann schwammig porös und als solche besonders geeignet, Gase leicht aufzunehmen, bezw. abzugeben. (Pbl. **13**. 471. DRP. 62 271. 12/6. 91.)

F. von Heyden Nachfolger, Radebeul, *Darstellung von geruch- und geschmacklosen, neutralen, die Schleimhäute nicht angreifenden Stoffen aus ätherischen Ölen.* Dieselben Vorzüge, welche die im Hauptpatent zur Verwendung kommenden Phenole nach ihrer Umwandlung in die Carbonate oder Carbamate auszeichnen, zeigt auch das sogen. Kreosot, wenn es in der Form seines Carbonates als therapeutisches Mittel angewandt wird. Dasselbe besitzt keine konstante Zusammensetzung; man erhält flüssiges bis halbfestes Salz, welches unl. in W., l. in Spiritus und Ä ist und im Organismus das freie Kreosot regeneriert.

Statt die erwähnten hydroxylhaltigen Körper des Hauptpatentes in die Carbonate zu verwandeln, kann man dieselben auch mit Vorteil in die Alkylcarbonate überführen, indem man dieselben in alkal. Lsg. mit Chlorameisensäureester behandelt. Es werden auf diese Weise meist flüssige Produkte erhalten, welche sich im Gegensatz zu den festen Carbonaten besonders zu Injektionen eignen. Dargestellt wurden: methyl- (bezw. äthyl-) kohlensaures Eugenol, Guajacol, Kreosol, Carvacrol, Gaultheriaöl und die Ester der Salicylsäure. (Pbl. **13**. 116. DRP. 60 716. 3/3. 91. — Zus. Pat. zu 58 129.)

F. von Heyden Nachfolger, Radebeul, *Darstellung von geruch und geschmacklosen, neutralen, die Schleimhäute nicht angreifenden Stoffen aus ätherischen Ölen.* Entsprechend den im Hauptpatent beschriebenen Verbb. aus Eugenol werden nach demselben Verf. auch die analogen Derivate des i-Eugenols dargestellt und auf diese Weise erhalten:

i-Eugenolcarbonat, F. 112—113°;
i-Eugenolmethylcarbonat, F. 285—287°;
i-Eugenoläthylcarbonat, F. 338—342°.

(Pbl. **13**. 335. DRP. 61 848. 20/5. 91. — II. Zus. Pat. zu 58 129. u. I. Zus. Pat. zu 60 716. s. vorstehend.)

R. Möhlau, Dresden, *Darstellung von Lanuginsäure.* Keratin enthaltende Stoffe wie Rinderhorn, Hufen, Klauen etc. werden mit einer wss. Lsg. von Barythydrat oder Ätzalkali unter Vermeidung eines gröſseren Überschusses 1—2 Stunden lang erhitzt. Im ersten Fall wird entweder ein Barytüberschuſs durch Kohlensäure gefällt, die entstandene Lanuginsäure als Bleisalz abgeschieden und letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf nach dem Filtrieren und Eindampfen die freie Lanuginsäure erhalten wird, oder man fällt sämtlichen Baryt durch Schwefelsäure, filtriert und dampft ein. Hat man Alkalilauge angewandt, so neutralisiert man mit Essigsäure und verfährt im übrigen wie im ersten Fall nach Entfernung des Baryts durch Kohlensäure. (Pbl. **13**. 511. DRP. 62 328. 21/4. 91.)

Schluſs der Redaktion: den 2. August 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. No. 8. 24. August.

Anorganische Chemie.

Clemente Montemartini, *Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle.* (Vgl. **92.** II. 30.) *Zinn.* Die gröfste Ammoniakbildung findet statt, wenn die Säure eine Konzentration von ca. 1% hat. Wie bei allen anderen Metallen, wo sich bei der Einw. von Salpetersäure Ammoniak bildet, so findet auch hier gleichzeitig eine starke Entwicklung von N_2O mit etwas N statt. Das Zinn bietet ein neues Beispiel dafür, dafs die Hypothese von naszierendem Wasserstoff zur Erklärung der Erscheinungen unzureichend ist, u. dafür, dafs die Reduktion der Salpetersäure direkt durch das Metall erfolgt. *Antimon.* Wegen der Langsamkeit, mit der Salpetersäure das Antimon angreift, konnten die Verss. nur mit einer 70%igen Säure angestellt werden. Bei der Rk. entsteht kein Ammoniak, als einziges Prod. bildet sich NO. *Molybdän.* Auch hier fehlt Ammoniak, ebenso wie N_2O und N. Molybdän wird von gewöhnlicher Salpetersäure (70%) weniger leicht angegriffen als von schwächerer Säure. *Kupfer.* Mit einer Säure, die weniger als 30% hat, entsteht nur Stickstoffdioxyd u. salpetrige Säure. Bei Konzentrationen über 30% vermindert sich das Dioxyd u. bei 70%iger Säure findet man überhaupt kein Dioxyd mehr, das ganze Gas besteht aus NO. *Blei.* Die Einw. der Salpetersäure erfolgt langsam, unter den Prodd. findet man auch etwas Ammoniak. *Wismut.* Ammoniak ist nicht vorhanden, auch N_2O u. N fehlen. *Aluminium.* Auch hier findet man unter den Prodd. der Einw. von Salpetersäure kein Ammoniak. *Quecksilber* und *Silber* verhalten sich in dieser Beziehung ebenso.

Bei Einw. von Salpetersäure auf *Magnesium*, *Mangan* und *Natrium* findet sich unter den Prodd. sowohl Ammoniak als auch Wasserstoff. Nach der Art, wie sich die Metalle bei Ggw. eines starken Überschusses von Salpetersäure verhalten, kann man sie überhaupt in drei Gruppen einteilen. Die erste umfafst die Metalle, die bei der Rk. nur salpetrige Säure, Stickstoffdioxyd, Salpetrigsäureanhydrid u. Stickoxyd entwickeln. Zu der zweiten Gruppe gehören die Metalle, die aufser den erwähnten Prodd. auch untersalpetrige Säure, Stickstoffoxydul, Stickstoff u. Ammoniak geben. Die Metalle der dritten Gruppe entwickeln aufser allen Prodd. der beiden vorigen Gruppen auch noch Wasserstoff. Die Metalle der ersten Gruppe zers. W. entweder nicht oder zers. es erst bei sehr hoher Temperatur. Die Metalle der zweiten Gruppe zers. W. bei weniger hohen Temperaturen, und endlich bewirken die Metalle der dritten Gruppe diese Zers. bei niedriger oder gewöhnlicher Temperatur. Es besteht daher zwischen der Fähigkeit der Metalle, W. zu zersetzen, und der Natur ihrer Prodd. bei ihrer Rk. mit Salpetersäure eine Beziehung. Dieselbe bestätigt die Annahme, dafs in einigen Fällen das W. an der Rk. zwischen dem Metalle und der Salpetersäure teilnimmt. Mufs man somit zugeben, dafs die Salpetersäure nicht ihren eigenen Wasserstoff durch das Metall substituiert, sondern dafs sie als Oxydationsmittel wirkt, und dafs W. in einigen Fällen sich an der Rk. beteiligt, so entsteht nun die Frage, in welcher Weise die Rk. dargestellt werden kann.

Da die einzelnen Metalle mehrere Prodd. erzeugen und diese je nach der Konzentration der Säure verschieden sind, so kann man augenscheinlich nicht von einer

allgemeinen Gleichung sprechen. Für die Metalle, die W. nicht zers., hat man die folgenden beiden Gleichungen, in denen M ein zweiwertiges Metall bedeutet:

$$M + 3HNO_3 = M(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O,$$
$$M + 4HNO_3 = M(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Die erste Gleichung gilt für verd., die zweite für konz. Lagg., bei einigen Lagg. vollziehen sich die beiden Rkk. gleichzeitig. Hierzu muſs man noch beifügen:

$$2M + 6HNO_3 = 2M(NO_3)_2 + N_2O_3 + 3H_2O,$$

um die Bildung von Salpetrigsäureanhydrid zu erklären. Für die Metalle, bei denen W. in die Rk. mit eintritt, hat man ein verwickeltes System von Gleichungen, deren erste Glieder aus M, HNO_3, H_2O, mit verschiedenen Koeffizienten bestehen, während auf der rechten Seite $M(NO_3)_2$ und eins der Reduktionsprodd. der Salpetersäure erscheinen. In dem Falle der Alkalimetalle hat man aufserdem noch die Rk.:

$$M + H_2O = MOH + H.$$

(Gz. **22**. 384—407. 426—36. 25/5. Turin.) SACHSSE.

Wilhelm Wislicenus, *Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure.* Man verwandelt Na durch Überleiten von NH_3 zuerst in Natriumamid, und dies durch Stickoxydul in das Na-Salz der Stickstoffwasserstoffsäure. Die Rk. vollzieht sich nach:

$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O \text{ und}$$
$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3;$$

die Ausbeute beträgt 50% vom berechneten. Kalium- u. Zinkamid reagieren entsprechend. Auch Stickoxyd wirkt auf Natriumamid ein. (B. **25**. 2084—87. 11/7. [29/6.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Leduc, *Zusammensetzung des Wassers u. das Volumgesetz von Gay-Lussac.* Die Unters. des Vf. über das D der Gase ergab, dafs in der atmosphärischen Luft 23,24% O enthalten sind. Als weiteres wichtiges Resultat ergiebt sich, dafs das jetzt angenommene Atomgewicht des O = 15,96 zu hoch ist. Das Verhältnis zwischen dem D. des O und des H ist thatsächlich 15,90, und es ist nach der Kompressibilität der beiden Gase unmöglich, dafs diese Zahl niedriger als das Atomgewicht ist. Aus den fünf besten Atomgewichtsbestimmungen des O, die seit 1888 angestellt worden sind (von COOKE u. RICHARDS, RAYLEIGH, NOYES, DITMAR, MORLEY) leitet Vf. 15,88 als Mittel ab. Nach eignen Versuchen, bei denen die Methode von DUMAS mit geringen Modifikationen angewandt wurde, ergiebt sich dem Vf. ebenfalls 15,88, während das D. im Verhältnis zum H 15,90 ist. Die von STAS gegebenen Atomgewichtszahlen müssen mit 0,995 multipliziert werden. Vf. findet aufserdem in der Vergleichung dieser Zahlen eine bemerkenswerte Bestätigung des GAY-LUSSAC'schen Volumgesetzes. Die bis jetzt angenommenen Zahlen erlaubten nicht, die Zus. nach Gewichten von gasförmigen Verbb. aus ihrer Zus. nach Volumen abzuleiten oder umgekehrt, und das GAY-LUSSAC'sche Gesetz konnte nur als angenähertes Gesetz betrachtet werden. Es folgt aus dem Vorhergehenden, dafs es ein begrenztes Gesetz ist, in demselben Sinne wie das Gesetz von MARIOTTE. (Cr. **115**. 41—44. [4/7.].) SACHSSE.

C. R. Alder Wright, *Über gewisse Aluminiumlegierungen.* Aluminium verhält sich in seiner Fähigkeit, Legierungen zu bilden, dem Zink am ähnlichsten, indem es wie dieses, sich mit Blei oder Wismut im geschmolzenen Zustande nicht mischt. Es entstehen, wenn man die Metalle zusammenschmilzt, zwei Schichten, von denen die schwerere hauptsächlich aus Blei, resp. Wismut besteht und nur 0,07, resp. 0,28% Aluminium im Mittel enthält, während in der leichteren 1,92% Blei, resp. 2,02% Wismut in Aluminium gelöst sind. Mit Kadmium mischt sich flüssiges Aluminium nicht in allen Verhältnissen; mit Zinn, Silber, Zink und Antimon bildet es im

flüssigen Zustande homogene Mischungen in allen Verhältnissen, wenn dieselben sich aber langsam abkühlen, so scheiden sich schwerer schmelzbare Legierungen der genannten Metalle mit Aluminium aus einer länger im geschmolzenen Zustande verbleibenden Legierung aus. Manche Angaben in der Litteratur, nach welchen Aluminium mit gewissen Metallen homogene Legierungen geben soll, beruhen darauf, dafs Gemenge nicht mischbarer Metalle beim Schmelzen und Rühren Emulsionen bilden, die lange Zeit erfordern, um sich wieder in zwei Schichten zu sondern.

Beim Schmelzen von Aluminium mit Antimon findet eine vollkommene Mischung der geschmolzenen Metalle statt; läfst man aber langsam abkühlen, so scheidet sich aus einer flüssig bleibenden Legierung der beiden Metalle eine schwerer schmelzbare Legierung aus. Die leichter schmelzbare Legierung enthält mehr Aluminium als die ursprüngliche Metallmischung, wenn in dieser mehr als 18,4% Aluminium enthalten gewesen war; sie enthält weniger Aluminium als die ursprüngliche Legierung, wenn dieselbe weniger als 18% Aluminium enthalten hatte. Da ferner die Menge der leichter schmelzbaren Legierung um so geringer war, je mehr sich die Zus. des ursprünglichen Gemisches der Zus. eines Körpers AlSb mit 18,4% Al und 81,6% Sb näherte, so folgt, dafs die schwerer schmelzbare Legierung die Zus. AlSb besitzt. In Mischungen mit mehr als 35 oder weniger als 10% Aluminium liefs sich die Temperatur nur schwer so regulieren, dafs eine Trennung der beiden Legierungen erfolgte; es gelang aber durch Saigerung einen leichter schmelzbaren Bestandteile von einem schwerer schmelzbaren abzuscheiden und der erstere enthielt mehr Aluminium als das Gemisch bei grofsem Aluminiumgehalt des letzteren, weniger als das Gemisch bei geringem Aluminiumgehalt. Die folgende Tabelle giebt über die Zus. der leicht schmelzbaren Legierung und des von derselben durch Abpressen möglichst befreiten Rückstandes Aufschlufs.

	Prozente Aluminium in der ursprünglichen Mischung	Unschmelzbarer Rückstand		Abgegossene leicht schmelzbare Legierung	
		Aluminium	Antimon	Aluminium	Antimon
1	36	27,25	72,75	55,00	45,00
2	32	26,75	73,25	38,55	61,45
3	29	24,50	75,50	31,75	68,25
4	23,5	21,00	79,00	27,75	72,25
5	21	18,78	81,22	21,28	78,72
6	20	19,42	80,58	18,35	81,65
7	15	15,23	84,77	12,98	87,02
8	8	7,55	92,45	5,60	94,40

Von den erhaltenen Antimon-Aluminiumlegierungen waren die mit weniger als 18,4% Al krystallinisch und brüchig, die mit mehr Aluminium schwammig. Alle Legierungen, am meisten aber die mit etwa 18,4% Al hatten grofse Neigung, an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und zu einem schwarzen Pulver zu zerfallen; in W. entwickeln sie Wasserstoff aber keinen Antimonwasserstoff. F. der verschiedenen Legierungen hat sein Maximum bei der Zus. AlSb. (JSI. **11**. 492—94. London Sektion [30/5.*].) BODLÄNDER.

M. Vèzes, *Stickstoffhaltige Salze des Platins*. Vf. hat schon früher (**90**. I. 932; **91**. I. 782; **92**. I. 152) verschiedene solche Verbb. erhalten, und stellt jetzt aus denselben regelmäfsige Reihen zusammen. I. *Chlorstickstoffsalze. Kaliumplatomonochloronitrit*, $Pt(NO_2)_2ClK_2.2H_2O$, glänzende, blafsgelbe Blättchen, l., die Lsg. ist sehr beständig. *Platodichloronitrit*, $Pt(NO_2)_2Cl_2K_2$, goldgelbe, ll. Nadeln, das beständigste Salz der ganzen Reihe. *Platidichloronitrit*, $Pt(NO_2)_4Cl_2K_2$, früher als

Platichloronitrit bezeichnet. *Platitrichloronitrit*, $Pt(NO_2)_3Cl_3K_2$, gelbe, ll. Prismen, die Lsg. ist beständig. *Platipentachloronitrit*, $Pt(NO_2)Cl_5K_2.H_2O$, früher als Nitrosochloroplatinat, $Pt(NO)Cl_5K_2.H_2O$ beschrieben. II. *Bromstickstoffsalze. Kaliumplatomonobromonitrid*, $Pt(NO_2)_3BrK_2.2H_2O$, glänzende, blafsgelbe, ll. Blättchen, mit dem entsprechenden Chlorosalze isomorph. *Platodibromonitrit*, $Pt(NO_2)_2Br_2K_2.H_2O$, früher als Platobromonitrid beschrieben. *Platidibromonitrit*, $Pt(NO_2)_4Br_2K_2$, früher als Platibromonitrit beschrieben. *Platitribromonitrit*, $Pt(NO_2)_3Br_2K_2$, früher als Platibromonitrosonitrit, $Pt(NO)(NO_2)_2Br_2K_2$, beschrieben. *Platitetrabromonitrit*, $Pt(NO_2)_2Br_4K_2$, rote Prismen, in W. mit teilweiser Zers. in Bromoplatinat, Platodibromonitrit und salpetrige Dämpfe l. III. *Jodstickstoffsalze. Kaliumplatodijodonitrit*, $Pt(NO_2)_2J_2K_2.2H_2O$, von Nilson als Platojodonitrit beschrieben. *Platitetrajodonitrit*, $Pt(NO_2)_2J_4K_2$. *Platipentajodonitrit*, $Pt(NO_2)J_5K_2$, früher als Nitrosojodoplatinat, $Pt(NO)J_3K_2$, beschrieben. (Cr. **115**. 44—45. [4/7.*].) Sachsse.

Organische Chemie.

Attilio Purgotti, *Neue Hyposulfonsäuren.* Die Alkylhyposulfonsäuren oder Alkylthioschwefelsäuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}—S—SO_3H$ sind schon von Bunte (B. **7**. 646), Spring (B. **7**. 1162) und Spring u. Legras (B. **15**. 1938) untersucht worden. Vf. hat die folgenden Verbb. dieser Art erhalten: *Natriumallylhyposulfonat*, $CH_2=CH.CH_2—S—SO_3Na.H_2O$. Zur Darst. l. man Natriumhyposulfit in ca. der doppelten Menge seines Gewichts W. u. die äquimolekulare Menge Allylchlorid in einer Menge A., die ungefähr gleich ist der Hälfte des zur Lsg. des Hyposulfits angewandten W. Das Gemisch beider Fll. wurde im Wasserbade an einem Rückflufskühler bei gelinder Temperatur 4—5 Stunden lang erwärmt, u. dann bei einer Temperatur nicht über 50° eingedampft. Die erhaltene feste M. wurde mit warmem A. aufgenommen, der durch Eindampfen u. Abkühlen eine krystallinische Substanz gab, die durch Umkrystallisieren gereinigt wurde. Die Substanz ist in A. und W. ll., die wss. Lsg. zersetzt sich beim Kochen. Setzt man der Lsg. HCl zu u. erhitzt zum Sieden, so scheidet sich ein bei ca. 90° sd. Öl ab, das alle Eigenschaften des Allylmerkaptans hat. Die Zers. ist charakteristisch für alle Hyposulfonsäuren. Sie erfolgt nach der Gleichung:

$$R—S—SO_3M + H_2O = R—SH + SO_4MH.$$

Natriumisopropylhyposulfonat, $(CH_3)_2CH—S—SO_3Na.3H_2O$, wird analog wie die vorige Verb. dargestellt, bildet glänzende in A. u. W. sll. Blättchen u. wird in wss. Lsg. noch leichter zers. *Natriumäthylenhyposulfonat*, $C_2H_4=(S—SO_3Na)_2$, erhält man ebenfalls in derselben Weise unter Anwendung von 2 Mol. Hyposulfit auf 1 Mol. Äthylenchlorid. Die Verb. bildet in W. ll., in k. A. wl., in h. A. ll. Krystalle. Mischt man äquimolekulare Mengen dieses Salzes und Chlorbarium, so erhält man einen weifsen, krystallin. Nd. von *Bariumäthylenhyposulfonat*, $C_2H_4=(S—SO_3)_2Ba.2H_2O$. *Natriumoxyäthylhyposulfonat*, $C_2H_4.OH.S.SO_3Na$ (Natriumhypoisäthionat). Das Salz wird durch Einw. von Hyposulfit auf Glykolchlorhydrin unter den früheren Bedingungen erhalten, es bildet glänzende Krystalle, die sich in W. u. h. A. leicht l. Die wss. Lsgg. zers. sich weniger leicht als die Lsgg. der anderen Verbb.

Bariumacetohyposulfonat, $CH_2.COO.S.SO_3Ba.2H_2O$. Man erwärmt äquimolekulare Lsgg. von Na-Hyposulfit und Na-Chloracetat einige Stunden im Wasserbade, dampft zum Sirup ein und beseitigt die sich abscheidenden Kochsalzkrystalle. Die M. wird dann in h. W. gelöst und mit einer h. konz. Lsg. von $BaCl_2$ behandelt. Hierbei entsteht sofort ein Nd. von Bariumhyposulfit, der aus dem der Rk. entgangenen Na-Hyposulfit abstammt. Man filtriert in der Wärme u. erhält beim Er-

kalten des Filtrats Krystallkrusten des Bariumacetohyposulfonats. Die wss. Lsg. dieses Salzes zers. sich auch bei längerem Kochen nur wenig, mit HCl erhält man leicht die charakteristische Zers. in Thioglykolsäure nach der Gleichung:

$$CH_3.COO.S.SO_3Ba + H_2O = CH_2.COOH.SH + BaSO_4.$$

Das *Natriumacetohyposulfonat* erhält man durch Wechselzers. zwischen dem Ba-Salze u. Na-Sulfat, es ist zerfliefslich und nicht krystallisierbar. Das *K-Salz* $CH_3.COOK.S.SO_3K$, wie das Na-Salz erhalten, bildet kleine ll. Krystallnadeln. Das *Ag-Salz* ist ein weifser Nd., der sich beim Vermischen der Lösung des Ba-Salzes mit Silbernitrat bildet. *Natriumäthylacetohyposulfonat*, $CH_3.COOC_2H_5.S.SO_3Na$, wird beim Erwärmen einer alkohol. Lsg. von Monochloressigsäureäther mit einer wss. Lsg. von Na-Hyposulfit in passenden Verhältnissen erhalten. Das Salz bildet (nach Messungen von Boeris) monokline Krystalle, die sich in W. u. A. l. Bei trockner Dest. zers. sich das Natriumäthylacetohyposulfonat in SO_2, Na-Sulfat und in das schon von Claesson (B. **14**. 410) erhaltene Äthyldithioglykolat, $C_2H_5.COO.CH_2.S_2.CH_2.COO.C_2H_5$. (Gz. **22**. 416—26. 25/5. Pavia.) Sachsse.

Moureu, *Darstellung von Akrylsäure.* Das Verfahren besteht in der Behandlung der β-Chlor- oder Brompropionsäure mit Alkalilauge in der Siedehitze. Man erhält eine Ausbeute von 80% der theoretischen. Vf. hat das bei 75—76° sd. Akrylchlorid durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Natriumakrylat erhalten. Das Akrylsäureanhydrid wurde durch Einw. von Akrylchlorid auf Natriumakrylat dargestellt. Es destilliert mit teilweiser Polymerisierung zwischen 95—100° im Vakuum. Durch Einw. von Ammoniakgas auf Akrylchlorid erhielt Vf. das bei 84—85° schm. krystallinische Akrylsäureamid. Nach dem Schmelzen wird dasselbe bei 150—155° plötzlich wieder fest und giebt wahrscheinlich eine polymere Verb. Anilin giebt mit Akrylchlorid das bei 104—105° schm. Akrylanilin. (BPar. [3.] **7**. 402. [10/6.*].) Sachsse.

C. Scheibler und **H. Mittelmeier**, *Zur Kenntnis der sogenannten Isoarabinsäure.* Ballo's Weinsäurereduktionsprodukt (Isoarabinsäure) (**90**. I. 622) giebt, aus dem Pb-Salz abgeschieden, Weinsäure, als K-Salz mit KHO erwärmt, weinsaures Kalium. Vielleicht ist die Säure durch esterartigen Zusammentritt von Weinsäuremolekülen entstanden, jedenfalls hat sie nichts mit Arabinsäure zu thun. (B. **25**. 1964—66. 27/6. [13/6.].) Wagner.

J. Cruikshank Smith, *Über Maisöl.* Maisöl hat D^{10}. 0,9267, D^{15}. 0,9244, D^{20}. 0,9218, erstarrt bei —20° noch nicht, wird aber bei —10° trübe, hat eine Bromabsorption von 66,50%, eine Jodabsorption von 122,90%, wird durch Alkalien schon in der Kälte leicht verseift und die Seife ist von heller Farbe u. in W. vollkommen l. Die Natur der Fettsäuren wurde nicht untersucht; die flüchtigen Fettsäuren von 100 Teilen Öl erfordern 0,56 Teile KOH zur Neutralisation. Das Öl trocknet nicht, giebt bei der Elaidinreaktion eine M. von Butterkonsistenz, erwärmt sich beim Vermischen von 15 g mit 5 ccm konz. H_2SO_4 auf 89,0°, ist l. in 2 Teilen absol. A. bei 16°, in 13 Teilen bei 63°, in 24 Teilen Aceton bei 16°, in 3 Tln. Eg. bei 16° und in 9 Teilen Eg. bei 63°. Die Zähigkeit des Öls bei 18—19° ist bezogen auf W. = 1 25,7, bezogen auf Colzaöl = 100 61,1. (JSI. **11**. 504—5. Glasgow and Scottish Sektion. Glasgow. [7/6.*].) Bodländer.

F. Chancel, *Darstellung und Reinigung der Propylamine.* Nach Malbot ist die Einw. zwischen wss. Ammoniak und Propylchlorid selbst bei 12stünd. Erhitzen auf 160° nicht vollständig u. als Hauptprod. entsteht Tripropylamin. Vf. liefs ebenfalls wss. Ammoniak auf Propylchlorid wirken, setzte aber hinreichend A. zu, um das Ganze aufzulösen. Die Rk. tritt hierbei langsam schon in der Kälte ein u. ist beim Erhitzen auf 100—110° in 10 Stunden vollendet. Als Prodd. entsteht statt des Tripropylamins allein ein Gemenge der drei Basen in folgenden Verhältnissen:

45% Monopropylamin, 35% Dipropylamin und 20% Tripropylamin. Zur Trennung der drei Basen sättigt man zunächst etwas überschüssiges NH_3 mit HCl u. destilliert den A. ab. Beim Abkühlen scheidet sich Salmiak ab, den man entfernt, bei fortgesetztem Eindampfen scheidet sich noch mehr Salmiak ab, bis man einen Sirup bekommt mit nur noch sehr wenig Salmiak. Dieses Gemisch der Chlorhydrate der Propylamine wird mit Natron destilliert, wobei man am besten einen von DUVILLIER angegebenen Apparat anwendet, der die drei Basen bei der Rektifikation nahezu rein giebt. Die weitere Reinigung wird ausgeführt, indem man die primäre Base als Dipropyloxamid oder als saures Oxalat, die sekundäre Base ebenfalls als saures Oxalat u. die tertiäre Base als Pikrat abscheidet. (BPar. [3.] **7**. 405—7.) SACHSSE.

F. Chancel, *Einwirkung von Oxaläther auf Propylamin.* Bringt man Oxaläther in ein Gemisch von ungefähr gleichen Volumteilen W. und Propylamin, so scheidet sich augenblicklich Dipropyloxamid aus, indes ist diese Verb. nicht das einzige Prod. der Rk., sondern es bildet sich immer etwas Propyloxamat u. Oxalat von Propylamin mit. Man erhält die *Propyloxaminsäure* $(C_3H_7)HN.CO.CO_2H$, indem man die Mutterlaugen, aus denen sich das Dipropyloxamid abgeschieden hat, mit Chlorcalcium fällt. Dabei bildet sich Ca-Oxalat u. Propyloxamat, von denen das letzte in h. W. l. ist. Um aus dem Ca-Salze die Säure zu isolieren, wird es mit HCl behandelt und dann mit Ä. erschöpft. Die Propyloxaminsäure krystallisiert in langen, asbestartigen Nadeln, die bei 109—110° schm. und dabei auch schon zu sublimieren anfangen. Das Ca-Propyloxamat kann mit 2 u. mit 3 Mol. W. krystallisieren, es ist in h. W. ziemlich ll., in k. W. wl. Das Ba-Propyloxamat ist sll. u. scheidet sich in Krusten ab, die nicht krystallinisch zu sein scheinen. (BPar. [3.] **7**. 408—9.) SACHSSE.

F. Chancel, *Propylamidoessigsäure.* Die Säure wird durch Einw. von Propylamin auf Äthylbromacetat dargestellt. Ihre Zus. ist $CH_2NH(C_3H_7)CO_2H$. Sie wird aus konz. alkoh. Lsg. durch Ä. als weifses Pulver gefällt, bei langsamer Verdampfung des A. erhält man Nadeln. Die Säure schm. und verflüchtigt sich unter teilweiser Zers. Die Propylamidoessigsäure giebt mit HCl ein in A. u. W. l. Chlorhydrat, das sich in grofsen Blättchen abscheidet. Das Chloroplatinat $(C_5H_{12}NO_2)_2PtCl_6.H_2O$ ist in W. u. A. ll., in Ä. unl. Es krystallisiert nur bei Ggw. von überschüssigem Platinchlorid, man erhält rotorangene Prismen. Ein Chloraurat scheint nicht bestehen zu können. Das Kupferpropylamidoacetat bildet glänzende Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser. (BPar. [3.] **7**. 409—11.) SACHSSE.

J. W. Brühl, *Über das Trimethylen.* Vf. hat *Dichlortrimethylen* (**91**. I. 25) spektrometrisch untersucht und Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten gefunden, das Trimethylen schliefst sich demnach dem Verhalten anderer ringförmiger Verbb. an. Beobachtet: D^{20}_4. 1,2071, $D^{17.7}_4$. 1,2105, $n_{17.7}$ für K 1,43494, Li 1,43729, H_α 1,43751, Na 1,44021, Tl 1,44292, H_β 1,44632, H_γ 1,45131, H_δ 1,45430. (B. **25**. 1952—56. 27/6. [11/6.] Heidelberg.) WAGNER.

J. W. Brühl, *Über die Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Antipyrin.* Vf. erklärt sich einverstanden mit der Deutung die KNORR und TAUFKIRCH (**92**. I. 745) seinen (**92**. I. 480) mitgeteilten Verss. geben. Durch besondere Verss. hat er festgestellt, dafs die Rk. thatsächlich nach:

$$C_{11}H_{12}N_2O + 2Na + 2CO_2 = C_{13}H_{12}N_2O_3Na,$$

verläuft, wahrscheinlich erfolgt schon hier Ringspaltung. Die Bildung von Acetessiganilid erfolgt lebhafter als aus dem Reduktionsprod. aus dem ursprünglichen. Verss., die Na-Verb. durch JC_2H_5 zu äthylieren, waren erfolglos, auch kann ein dem Trihydroprod. analoges diäthyliertes Spaltungsprod. nicht aus Antipyrin, Na und JC_2H_5 erhalten werden. Die Muttersubstanz des Antipyrins, das Methylphenyl-

pyrazolon, verhält sich gegen Na und CO_2 anders, als Antipyrin, was für KNORR's und gegen NEF's Formeln spricht. (B. **25**. 1869—75. 27/6. [3/6.] Heidelberg.) WAGNER.

Carl Möllenhoff, *Über Sulfosäuren des Phenylmethylpyrazolons und seiner Derivate.* In bekannter Weise wurde dargestellt: *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-p-sulfosäure*, $C_{10}H_{10}N_2SO_4 + H_2O$, Nädelchen aus h. W., mit $NaNO_2$ tritt charakteristische Gelbfärbung ein, durch Sulfurieren des Pyrazolons, $(C_{10}H_9N_2SO_4)_2Ca$; *(1)-Bromphenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-p-sulfosäure* entsteht nicht durch Bromieren der vorigen, vielmehr wird *(1)-Bromphenyl-(3)-methyl-(4)-dibrompyrazolon*, $C_{10}H_7BrON_2$, Nädelchen aus A., F. 83,5°, gebildet, es entsteht auch aus dem Pyrazolon selbst. Überschüssiges Br bildet etwas Pentabromid und hauptsächlich Tetrabromid, F. 134, bis 135°. *Sulfosäure des Phenylhydrazin-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolons* $C_{16}H_{14}N_4SO_4$, braungelbe Kryställchen, F. 262° unter Zers., *Sulfochlorid des (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dichlor-(5)-pyrazolons*, $C_{10}H_7Cl_2N_2OS$, F. 130,5°; *Sulfochlorid des (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-diäthoxylpyrazolons*, $C_{14}H_{17}N_2SO_4Cl$, F. 68°. In der Kalischmelze wird aus der Sulfosäure kein Oxypyrazolon, sondern Phenol gebildet, der Pyrazolonkern wird zerstört. Man erhält die Pyrazolonsulfosäure auch aus Hydrazinsulfosäure und Acetessigester, die Ausbeute ist schlecht. *Antipyrinsulfosäure* ist nur als hygroskopisches Ba-Salz, $(C_{11}H_{11}N_2O_4S)_2Ba$, analysiert, *Bisantipyrindisulfosäure*, $C_{22}H_{24}N_4S_2O_8$; *Bispyrazolondisulfosäure*, $C_{20}H_{16}N_4O_2(SO_3H)_2 + 3H_2O$, Nädelchen. (B. **25**. 1941—51. 27/6. [10/6.].) WAGNER.

Adolf Baeyer, *Synthese des Dihydro-p-xylols* (vergl. **92**. I. 700). Aus der Na-Verb. des Succinylobernsteinsäureesters u. JCH_3 entsteht *Dimethylsuccinylobernsteinsäureester*, der ein bei 207° schm. Hydrazon liefert, demnach als *Dimethyldiketohexamethylendicarbonsäure* zu betrachten ist. Verd. H_2SO_4 verwandelt ihn in *Dimethyldiketohexamethylen*, F. 93°, das zu *Dimethylchinit* reduziert wird. Aus dessen Dibromid entsteht beim Erwärmen mit Chinolin *Dihydro-p-xylol*, K_{720}. 133—134°, das sich wie ein Terpen verhält. (B. **25**. 2121—23. 11/7. [1/7.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

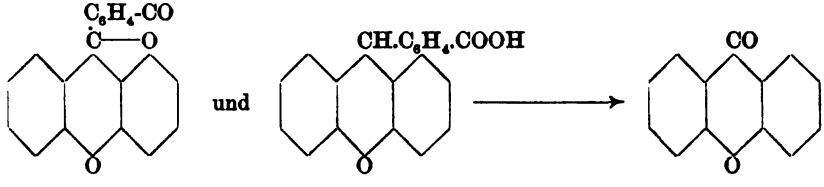
Béhal u. **Auger**, *Einwirkung von Malonylchlorid auf Äthylbenzol.* Hierbei entsteht neben einem β-Diketon ein KW.-stoff, das m-Diäthylbenzol. Die Rk. gehört zu denen, die FRIEDEL u. KRAFTS bei der Einw. von Chloraluminium auf aromatische KW.-stoffe bei höherer Temperatur beobachtet haben. Hier vollzieht sich die Rk. in Eis, die Äthylgruppe wird abgetrennt, und man erhält Benzol und Diäthylbenzol. (BPar. [3.] **7**. 402. [10/6.*].) SACHSSE.

H. Causse, *Acetonresorcin.* Vf. hat früher (**87**. 185) gezeigt, daſs sich die mehratomigen Phenole mit Aldehyden verbinden u. zeigt nun, daſs auch Ketone derartige Verbb, bilden. Man l. 50 g Resorcin in 100 g Aceton u. setzt 50 g rauchende Salzsäure hinzu. Das Gemisch erhitzt sich nach einigen Minuten und scheidet eine ölige Fl. ab. Man l. dieselbe in A. auf und setzt etwas W. hinzu, wobei sich die Verb. als bald zu einer festen, gelblichweiſsen M. erstarrende Fl. abscheidet. Um diese M. krystallisiert zu erhalten, l. man sie in konz. A. u. gieſst die ganze Fl. in viel warmes W. Die milchige Fl., die man dadurch erhält, setzt Krystalle ab, die man mit W. wäscht und an der Luft trocknet. Die Verb. schm. bei 212—213° u. ist unl. in W., Bzl., Chlf. u. Ä., l. in Alkalien u. Alkalicarbonaten, Zus. $C_{15}H_{16}O_4$. Beim Erhitzen zerfällt die Verb. in Resorcin u. Aceton. Mit W. kann man ein Hydrat $C_{15}H_{16}O_4 \cdot H_2O$ darstellen. Beim Erhitzen der Verb. mit Essigsäureanhydrid erhält man den *Diacetyläther*, $C_{15}H_{14}O_4 \cdot (C_2H_3O)_2$, derselbe bildet kleine, weiſse Prismen, die bei 126° schm., beim Erhitzen mit Alkalien tritt Verseifung ein. Ersetzt man das Essigsäureanhydrid durch Benzoylchlorid, so entsteht der *Dibenzoyläther*, $C_{15}H_{14}O_4(C_7H_5O)_2$, weiſse Krystalle, die bei 115° schm. Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Re-

sorcinaceton erhält man den *Diphosphorsäureäther*, $C_{15}H_{14}O_4(PO_3H_2)_2$. Die Formel des Acetonresorcins kann als $(CH_3)_2{=}C{=}(O.C_6H_4.OH)_2$ aufgefaßt worden. (Cr. **115**. 49—51. [4/7.*].) SACHSSE.

G. Darzens u. **Dubois**, *Sulfocyanresorcin und seine Umwandlung zu Derivaten.* Die jodierten Derivate der Sulfophenole haben therapeutisches Interesse, wie z. B. das Sozojodol, weshalb Vff. die Sulfoverbb. der Polyphenole studiert haben. Wird Resorcin (1 Mol.) mit H_2SO_4 (D. 1,84) (1 Mol.) einige Tage in Berührung gelassen, die M. mit Bariumcarbonat neutralisiert und filtriert, so erhält man aus dem durch Tierkohle entfärbten Filtrate das Bariumsalz der Resorcinmonosulfonsäure, welches man dann in andere Salze verwandeln kann. Das Kaliumsalz wird durch Schmelzen mit Pottasche wieder in Resorcin zurückverwandelt. Wird die freie Resorcinmonosulfonsäure mit Phtalsäureanhydrid in wss. Lsg. bei 180° behandelt, so erhält man Fluoresceïn (F. 198° C.). Um das monosulfonsaure Kaliumsalz des Resorcins zu jodieren, muſs man Jodsäure und Jod verwenden, damit die entstehende HJ zersört wird. Vff. stellten das *dijodresorcinsulfonsaure Kalium* her, welchem sie wegen seines bitteren Geschmackes den Namen „*Picrol*“ beilegten. Die Dijodresorcinsulfonsäure liefert auch mit anderen Metallen, z. B. mit Ag, Salze. Dieselben wirken stark antiseptisch und sind nicht giftig. Eine Lsg. von 1 : 4500—5000 vermochte Eiterbakterien binnen kürzester Zeit zu vernichten. (JPCh. [5.] **26**. 56—59. 15/7.) PROSKAUER.

Richard Meyer und **Hermann Hoffmeyer**, *Zur Kenntnis der Fluoresceïngruppe.* Fluoran sowohl als Hydrofluoransäure — das Reduktionsprodukt des Fluorans — lieferte mit CaO destilliert *Xanthon*.



Daneben entsteht Benzoesäure, bezw. Benzol. Mit Baryt oder Natronkalk verläuft die Rk. anders. (B. **25**. 2118—21. 11/7. [25/6.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Alexandre Bietrix, *Dibromgallussäure*, $C_6Br_2(OH)_3CO_2H$. Diese Säure wurde zuerst von GRIMAUX durch einfaches Verreiben von Gallussäure mit Brom dargestellt. Vf. l. das Brom in Schwefelkohlenstoff auf und setzt die Gallussäure zu, wobei der Schwefelkohlenstoff zum Kochen kommt. Die Rk. ist beendet, wenn keine HBr-Dämpfe mehr entweichen. Noch besser wendet man statt des Schwefelkohlenstoffes Chlf. an. Nach der Destillation des Lösungsmittels bleibt die Dibromgallussäure zurück, die man aus möglichst wenig W. umkrystallisiert. Man erhält weiſse oder schwach gelblich gefärbte Nadeln, die in k. W. wl., in h. W. ll. sind. F. 139° unter Zers. Alkalien färben die Säure rötlich, die äther. Lsg. wird mit Barytwasser indigoblau, W. wandelt diese Färbung in Rot um. Die Dibromgallate sind sehr veränderlich und zers. sich mit sd. W. Das *Ammoniumsalz* $C_6Br_2(OH)_3CO_2NH_4$ erhält man durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine alkoh. Lsg. von Dibromgallussäure, indes verändert sich der anfangs weiſse Nd. sehr schnell durch das überschüssige Ammoniak. Man mischt daher zur Darst. des Salzes besser die alkoh. Lsgg. von Säure u. von Ammoniumacetat zusammen und trocknet im Vakuum. *Natriumsalz*, $C_6Br_2(OH)_3CO_2Na$. Das Salz scheidet sich ab, wenn man das Gemisch der Säure mit Na-Acetat in wss. Lsg. abkühlen läſst. *Zinksalz*, $[C_6Br_2(OH)_3CO_2]_2Zn_2$. Man mischt die konz. Lsg. der Säure mit der Lsg. von Zinkacetat im CO_2-Strome.

Die Fl. wird rot u. scheidet nach kurzer Zeit kleine weiſse Krystalle des Salzes ab. Ebenso wie das Zinksalz enthält auch das *Bleisalz* 2 Atome Metall. Seine Formel ist daher $[C_6Br_2(OH)_2CO_2]Pb_2$. Die Darst. ist wie bei dem Zinksalze. Man muſs ausgekochtes u. wieder erkaltetes W. anwenden, sonst wird der anfangs weiſse Nd. rasch dunkel. Das *Bariumsalz*, $[C_6Br_2(OH)_2CO_2]_2Ba$, wird wie das Zinksalz dargestellt, und bildet eine weiſse, krystallinische, in W. l. M. *Chininsalz*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. $C_6Br_2(OH)_2CO_2H$. Man mischt die alkohol. Lsg. der Säure mit alkohol. Chininlsg. Weiſser Nd., der sich rasch färbt. *Strychninsalz*, $C_{21}H_{20}N_2O_2.C_6Br_2(OH)_2CO_2H$. Man fällt eine alkohol. Lsg. von Strychninacetat mit einer alkoh. Lsg. von Dibromgallussäure. Weiſser Nd., in A. u. W. wl. (BPar. [3.] **7**. 411—17.) SACHSSE.

Béhal und **Desgrez**, *Organische Schwefelverbindungen.* Vff. versuchten organ. Verbb. zu erhalten, in denen sich der Schwefel als vierwertiges Element verhielt. Es wurde versucht, Thionyl SO durch Einw. von pulverförmigem Silber auf Thionylchlorid zu erhalten, es entstand aber nur schweflige Säure neben Chlor- u. Schwefelsilber. Dieselbe Rk. bei Ggw. von Benzol gab Diphenylsulfinoxyd, $(C_6H_5)_2{=}S{=}O$. (BPar. [3.] **7**. 401. [1/6.*].) SACHSSE.

Hugo Schiff, *Polymethylenbasen aus Benzidin und Tolidin.* (Vgl. **91**. II. 471.) Aus der Lsg. von Benzidin in erwärmter, überschüssiger HCl fällt Formaldehyd ein rotes Chlorhydrat der Base $C_{15}H_{12}N_2O$ oder $C_{16}H_{14}N_2O$. Analog entsteht eine Verb. aus Tolidin, auch Sulfanilsäure und Naphtionsäure reagieren mit Formaldehyd, die Zus. der Produkte ist noch nicht sicher festgestellt. (B. **25**. 1936—40. 27/6. [7/6.] Florenz. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Bistrzycki und **F. Ulffers**, *Über Diacyl-o-diamine. II.* (Vgl. **90**. II. 300.) Vff. haben einige Diacyl-o-diamine nitriert, bei dem Vers., dann die Acylgruppen abzuspalten, wurden Nitroamidine gebildet. *Dinitrodiacetyl-o-toluylendiamin*, $C_{11}H_{12}N_4O_6$, Nadeln aus A., F. 251—252°; *Äthenyldinitrotoluylenamidin*, $C_9H_8N_4O_4$, citronengelbe Prismen aus Bzl., F. 219°; *Mononitrodiacetyl-o-toluylendiamin*, $C_{11}H_{13}N_3O_4$, gelblichweiſse Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 239°; *Äthenylnitrotoluylenamidin*, $C_9H_9N_3O_2 + H_2O$, ist von NIEMENTOWSKI wasserfrei erhalten; *Mononitrodibenzoyl-o-toluylendiamin*, $C_{21}H_{17}N_3O_4$, Prismen, F. 246°; *Benzenylnitrotoluylenamidin*, $C_{14}H_{11}N_3O_2 + {}^1/_2H_2O$, bräunlichgelbe Nadeln, F. 222—223°. (B. **25**. 1991—95. 27/6. [17/6.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochsch.) WAGNER.

J. Altschul, *Nachtrag zu der Abhandlung über p-Oxyalkylderivate des Phenylhydrazins etc.* p-Äthoxydiazobenzolsulfonsaures und p-äthoxyphenylhydrazinsulfonsaures Na (**92**. II. 170) sind schon von GROLL in seiner Dissertation (Basel 1888) beschrieben. (B. **25**. 2185. 11/7. [27/6.].) WAGNER.

G. Magnanini und **M. Scheidt**, *Verhalten der Dehydrodiacetyllävulinsäure zu Phenylhydrazin u. Hydroxylamin.* Die Dehydrodiacetyllävulinsäure, bezüglich deren Darst. **88**. 888 u. **89**. I. 118 zu vergleichen ist, schm. bei 151,5—152° u. entspricht nach ihrer Zus. einer Diacetyllävulinsäure weniger 1 Mol. $H_2O: C_5H_6O_3(COCH_3)_2 - H_2O = C_9H_{10}O_4$. Vff. machten zunächst einige Messungen der elektrischen Leitungsfähigkeit der wss. Lsg. der Dehydrodiacetyllävulinsäure, nach denen ihr Verhalten in dieser Beziehung das einer wahren Säure ist, deren Affinitätskoeffizient seiner Gröſse nach mit dem der Bernsteinsäure vergleichbar ist. Die elektrische Leitungsfähigkeit der wss. Lsg. der Säure bleibt aber nicht konstant, sondern nimmt rasch ab, weil die Säure sich auch bei gewöhnlicher Temperatur mit W. zers. — Nach *Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat* und *Natriumcarbonat* auf die Dehydrosäure in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur erhält man auf Zusatz von überschüssiger HCl einen Nd. einer neuen Säure, die durch Umkrystallisieren aus sd. A. weiſse Nädelchen, F. 198—199°, von der Zus. $C_9H_{11}NO_4$ bildet. Sie l. sich in Na-Carbonat, die neutrale

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

ammoniakalische Lsg. giebt mit Silbernitrat einen weiſsen Nd. eines Silbersalzes, das nur ein Atom Ag im Molekül enthält. Das Oxim der Dehydrodiacetyllävulinsäure ist in W. unlösl., von dem es durch Kochen leicht zersetzt wird, leicht lösl. in sd. A. und in Ä.

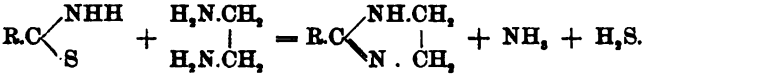
Das Hydrazon der Dehydrodiacetyllävulinsäure bildet sich augenblicklich, wenn man eine essigsaure Lsg. von Phenylhydrazin mit der Dehydrosäure mischt, zur Vollendung der Rk. ist indes Erwärmung erforderlich. Der Nd. wird durch Krystallisation aus absolutem A. gereinigt. Man erhält so feine sehr leichte, und fast weiſse Nädelchen, die sich konstant bei 185—187° zers. und die Zus. $C_{15}H_{16}N_2O_3$ haben. Das Hydrazon ist in W. unl. und zers. sich mit demselben beim Kochen, es l. sich auch in der Kälte in Lsgg. von Na-Carbonat unter Entwicklung von CO_2. Bei der Zers. mit W. im geschlossenen Rohre bei 150—160° erhält man gelbliche Krystallnadeln, die bei 137° schm. und sich in Na-Carbonat nicht mehr lösen. Ihre Zus., $C_{14}H_{16}N_2O$, beweist, daſs sie aus dem Hydrazon durch Verlust von CO_2 entstehen. Sowohl von dem Hydrazon als von der Verb. $C_{14}H_{16}N_2O_3$ bestimmten Vff. nach der RAOULT'schen Methode das Molekulargewicht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dehydrodiacetyllävulinsäure bei 150—160°. Die Versuche wurden angestellt, um einem zweiten Phenylhydrazinrest in das Molekül der Dehydrosäure einzuführen. Hierbei wurde indes nur die Verb. $C_{14}H_{16}N_2O$, F. 137°, erhalten, die auch aus dem Hydrazon entsteht. Nach der krystallographischen Unters. von LA VALLE krystallisiert die Verb. $C_{14}H_{16}N_2O$ im monoklinen Systeme.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Ammoniakderivat der Dehydrodiacetyllävulinsäure. Hierüber wurde schon nach einer anderweiten Mitteilung der Vff. früher (**92**. II. 67) berichtet. Das Ammoniakderivat $C_8H_{11}NO$ bildet den Gegenstand weiterer Unterss. für die Vff. (Gz. **22**. 436—48. 25/5. Messina.) SACHSSE.

A. Bistrzycki und **G. Cybulski**, *Über Phtalamidone.* (Vgl. **91**. I. 664.) Die aus o-Diaminen und o-Aldehydosäuren gebildeten Amidin-o-carbonsäuren lieferten beim Kochen mit Eg. nachstehende Phtalamidone: *Toluylenphtalamidon*, $C_{15}H_{10}N_2O$, F. 188°, aus Toluylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure; *Bromtoluylenphtalamidon*, $C_{15}H_9BrN_2O$, F. 234—235°, aus Bromtoluylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure; *Bromtoluylendimethoxyphtalamidon*, $C_{17}H_{13}BrN_2O_3$, F. 212—213°, aus Bromtoluylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure; *α-β-Naphtylendimethoxyphtalamidon*, $C_{20}H_{14}N_2O_3$, F. 191—192°, aus *α-β-Naphtylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure*, $C_{20}H_{16}N_2O_4$, mkr. Nädelchen, F. 242° unter Zers., erhalten aus Opiansäure u. o-Toluylendiamin. Alle diese Amidone bilden gelbe Nadeln aus A., durch Kochen mit W. gehen sie wieder in die Amidincarbonsäure über, mit 1 Mol. A. bilden sie Additionsprodukte, die noch untersucht werden, durch Zn-Staub werden sie zu Tetrahydroverbb. reduziert. — Während 1 Mol. Opiansäure sich mit einem Mol. Diamin verbindet, reagiert 2 Mol. Nitroopiansäure mit nur einem Mol. Diamin, z. B. mit m-p-Toluylendiamin zu $C_{27}H_{24}N_4O_{12}$, F. 205—206° unter Zers., es bildet sich statt der Amidincarbonsäure eine *Aldehydincarbonsäure*, $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ \\ N-CH_2.C_6H(NO_2)(OCH_3)_2COOH\end{matrix}\right\rangle C.C_6H(NO_2)(OCH_3)_2COOH$. Auch aus Bromopiansäure (siehe TUST, S. 325) entsteht eine *Aldehydincarbonsäure*, $C_{27}H_{24}Br_2N_2O_6$, Nadeln aus Chloroformlg., F. 213° unter Zers. (B. **25**. 1984—90. 27/6. [17/6.] Berlin. Org. Lab. der Techn. Hochsch.) WAGNER.

G. Forssel, *Über die Einwirkung des Äthylendiamins auf Thioamide. I.* (Vgl. **91**. II. 163.) Vf. lieſs Äthylendiamin auf Rubeanwasserstoff (Dithioxamid), Thiobenzamid und die Naphtoethiamide einwirken. Er erhielt nach:



Verbb., welche den Typus hydrierter Glyoxaline besitzen (BAMBERGER und BERLÉ 22. I. 437) und deren Oxydation zu Glyoxalinen versucht wird. Beschrieben sind: Base aus Rubeanwasserstoff, $C_6H_{10}N_4$. Nadeln aus sd. A., F. 290—300°; $C_6H_{10}N_4$. 2HCl, Nadeln, unl. in A.; $C_6H_{10}N_4.H_2PtCl_6$, strohgelbe Nadeln; $C_6H_{10}N_4.2C_6H_2(NO_2)_3OH$, grüngelber Nd.; $C_6H_8N_4(NO)_2$, Nadeln aus A., F. 173° unter Zers.; $C_6H_8N_4(C_7H_5O)_2$, F. 220°; Base aus Thiobenzamid: *Benzenyläthylendiamin*, , Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 101°; $C_9H_{10}N_2.HCl$, Nadeln; $(C_9H_{10}N_2).H_2PtCl_6$, orangegelber Nd., F. 200°; Hg-Salz, $C_9H_{10}N_2.HCl.HgCl_2$, F. 192—195°; $(C_9H_{10}N_2)_2H_2SO_4$, Nadeln; $C_9H_{10}N_2.HNO_3$; $C_9H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, F. 233°; $C_9H_9N_3(NO)$, Nadeln aus h. A., F. 66—67°; Base aus β-Naphtoethiamid, $C_{12}H_{12}N_2$, Nadeln, F. 116°; $C_{12}H_{12}N_2.HCl$, Nadeln; $(C_{12}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$, orangegelber Nd., F. 219—221°; $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$, Nadeln; $C_{12}H_{12}N_2.HNO_3$; $C_{12}H_{12}N_2.HClH_2Cl_2$, F. 180—186°; $C_{12}H_{12}N_2.2HgCl_2$, F. 230—250°; $C_{12}H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelber Nd., F. 196°; $C_{12}H_{12}N_2HNO_3$, Nd., F. 166—167°; $C_{12}H_{11}N_2(NO)$, gebl. Nadeln aus h. A., F. 101°; $C_{12}H_{11}N_2(C_2H_3O)$, F. 160—166°; Base aus α-Naphtoethiamid, $C_{12}H_{12}N_2$, gelbliche weiße Nadeln oder Prismen, F. 131°; $(C_{12}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$, F. 214°; $C_{12}H_{12}N_2.HCl.HgCl_2$, Nadeln, F. 185 bis 190°; $C_{12}H_{12}N_2.2HgCl_2$, F. 250—260°; $C_{12}H_{12}N_2.HNO_3$, Nadeln; $C_{12}H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, schwefelgelbe Nadeln; $C_{12}H_{11}N_2(NO)$, Prismen aus A., F. 155—156°. Beim Kochen mit NaOH wird die Base aus α-Naphtoethiamid gespalten unter Bildung von α-Naphtoyldibenzoyläthylendiamin, $C_{27}H_{22}N_2O_3$, Nadeln aus sd. A., F. 161°. (B. 25. 2132—42. 11/7. [30/6.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

Dupont, *Darstellung von Methylbenzoylanilid.* Vf. hat die von PICTET für die Darst. von sekundären Aminen in der aromatischen Reihe gegebene Rk. auf die Darst. von Methylbenzoylanilid angewandt. Er hat gefunden, daſs dieses Verfahren, das bei der Methylierung von Formanilid und Acetanilid gute Ausbeuten giebt, für seinen Zweck absolut unbrauchbar ist. (BPar. [3.] 7. 401. [1/6.*].) SACHSSE.

Fiquet, *Einwirkung der Aldehyde auf Cyanessigsäure.* Vf. hat Kondensationsprodukte erhalten, die unter dem Einflusse von Wärme CO_2 verlieren, und sich in ungesättigte Nitrile verwandeln. Vf. hat dargestellt: Cinnamylnitril, o-, p-, m-Methylcyanamylnitril, Cinnamethylakryl- u. Crotonnitril. (BPar. [3.] 7. 402. [10/6.*].) SACHSSE.

Otto N. Witt und **Christoph Schmidt**, *Zur Kenntnis der Azoniumbasen. II.* (Vgl. 21. II. 59.) Das a. a. O. erwähnte Stilbazoniumchlorid ist sehr reaktionsfähig, mit übersch., alkoh. NH_3 geht es bei 120° in eine Saffraninbase, $C_{20}H_{22}N_2Cl + H_2O$, scharlachrote Nadeln, über, analog aber weniger leicht wirken primäre Amine, p-Toluidin bildet z. B. $C_{27}H_{28}N_3Cl$, brongeglänzende Blättchen. Beim Erhitzen des Stilbazoniumchlorids wird Chloräthyl abgespalten und es entsteht *Phenylnaphtostilborosindon* (90 I. 996 FISCHER und HEPP), $C_{30}H_{20}N_2O$, tiefe granatrote Nadeln. (B. 25. 2003—8. 27/6. [17/6.] Charlottenburg. Techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Die Konfiguration der Aldoximessigsäure (β-Oximidopropionsäure).* Das Oxim der Formylessigsäure, die β-Oximidoessigsäure oder Aldoximessigsäure kann nicht umgelagert werden, sie ist Aldoximantiessigsäure, . Acetanhydrid bildet ein öliges durch Na_2CO_3 verseifbares Acetat, Acetylchlorid ein isomeres, erst durch NaOH zur Säure verseifbares Acetat. Dies, das Derivat der Synverb., die durch HCl aus dem Acetylchlorid entsteht aber nur als Acetat beständig ist. (B. 25. 1904—7. 27/6. [4/6.] Zürich.) WAGNER.

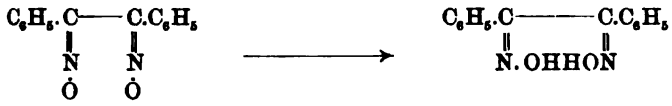
Walther Dollfus, *Über die Konfiguration von Aldoximen.* Die Verss. des Vfs. bezweckten systematisch festzustellen ob, bezw. wann Aldoxime in zwei oder nur in einer Form auftreten, gleichzeitig wurden nach der Methode von HANTZSCH die Konfiguration bestimmt. Es wurde neu gefunden, bezw. bestätigt, daſs Aldoxime der Fettreihe unter den bisher bekannten Bedingungen nur als Alkylsynaldoxime, $C_nH_{2n+1}.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.H$ vorkommen; ihre Acetate sind nicht isolierbar u. zerfallen selbst unter 0° spontan in Essigsäure u. Nitrile. Bei den aromatischen Aldoximen wurde hiernach u. nach dem Verhalten der aromatischen Ketoxime (SMITH **92**. II. 298) erwartet, daſs die Antikonfiguration, $C_6H_4X-\underset{\underset{HON}{\|}}{C}-H$, labil oder gar nicht existenzfähig wäre und dies besonders bei o-substituierten. Alle o-substituierten aromatischen Aldoxime sind aber Antialdoxime, in seltenen Fällen (o-Chlorbenzaldoxim, BEHREND **92**. II. 44) kommt die Synverb. vor und ist dann labil. Für m- und p-substituierte lassen sich noch keine Regeln aufstellen, doch ist wohl ausschlieſslich die Antiform beständiger. Die Konfigurationsbestimmung selbst muſs, um Umlagerungen auszuschlieſsen, nur bei niederer Temperatur, und wenn erforderlich, in äther. Verdünnung ausgeführt werden, auch ist ausschlieſslich Acetanhydrid u. nicht Acetylchlorid zu verwenden.

Neu beschrieben sind: *Phenylacetsynaldoxim*, C_8H_9ON, Spieſse aus Ä., F. 97 bis 98°; *Hydroximmtsynaldoxim*, als Chlorhydrat, $C_9H_{12}NOCl$, analysiert; *o-Toluylantialdoxim*, C_8H_2NO, F. 48—49°; Acetat, $C_{10}H_{11}NO_2$, F. 55—56°; *o-Chlorantibenzaldoximacetat*, $C_9H_8NO_2Cl$, F. 80—85°; *o-Anisantialdoximacetat*, $C_{10}H_{11}NO_3$. F. 40°; *m-Oxybenzaldoxim*, $C_7H_7NO_2$, F. 87—88°; Acetat, $C_9H_9NO_3$, Schüppchen, F. 122°; *p-Oxybenzaldoximacetat*, $C_9H_9NO_3$, Tafeln oder Nadeln, F. 114—115°. (B. **25**. 1908 bis 1926. 27/6. [4/6.] Zürich. HANTSCH's Lab.) WAGNER.

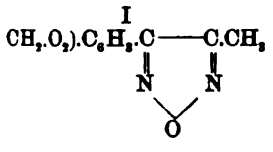
Walther Dollfus, *Über die Konfiguration von γ-Ketoximsäuren.* Während nach HANTZSCH die α-Ketoximsäuren zumeist in beiden Formen vorkommen, ist bei einbasischen β-Säuren nur die Synform beständig, die Antiform ist häufig nicht mehr existenzfähig, sondern geht in ein Isoxazolon über. Bei den γ-Ketoximsäuren besteht in der Regel nur die Synform, die ausnahmsweise vorkommende Antiform ist äuſserst labil. Ein inneres Anhydrid kommt dann bei aromatischen γ-Ketoximsäuren vor, nicht aber bei den normalen gesättigten, den Oximen der Acetopropion- und Benzoylpropionsäure.

Beschrieben sind *Acetat der Methylketoximpropionsäure*, $C_7H_{11}NO_4$, F. 74—75°; *Phenylsynketoximpropionsäure*, $C_{10}H_{11}NO_3$, Nadeln aus h. W., F. 129°; Acetat, $C_{12}H_{13}NO_4$, Nadeln aus Ä., F. 99°; *Phenylantiketoximpropionsäure*, $C_{10}H_{11}NO_3$, F. 96°; Die Einw. von Hydroxylamin auf *Trichlormethylacrylsäure* liefert kein Oxim, sondern eine bei 140° schm. Verb. (B. **25**. 1926—37. 27/6. [4/6.] Zürich. HANTZSCH's Laboratorium.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige ungesättigte Verbb. der aromatischen Reihe. II.* (Vgl. **92**. I. 288.) Der aus Isosafrol entstehende K. hat die Formel $C_{10}H_8N_2O_4$, Zn u. Essigsäure liefert bei überschüssiger Essigsäure ein Keton, $(CH_2O).C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$, Nadeln, F. 38°, dessen Hydrazon, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, F. 97°, daneben entsteht eine Verb. $C_{20}H_{18}N_2O_4$, Nadeln aus A., F. 180°. Bei vorsichtiger Reduktion entsteht eine Verb. $C_{10}H_{10}N_2O_4$, Prismen aus Bzl., F. 159°, die ein in Schüppchen krystallisierendes, bei 138° schm. Diacetat, $C_{10}H_8N_2O_4(C_2H_3O)_2$, liefert. Ferricyankalium oxydiert das Reduktionsprod. zum ursprüngl. Körper. Vf. betrachtet ihn als Dioximhyperoxyd, das Reduktionsprod. als Dioxim und zeigt, daſs auch das *Hyperoxyd* aus *α-Benzildioxim* glatt zum Dioxim und zwar bemerkenswerter Weise zu *γ-Dioxim* reduziert werden kann.

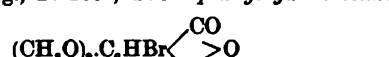


Reduziert man das Hyperoxyd aus Isosafrol durch Sn und HCl oder behandelt man es mit Schwefelphosphor, so entsteht *Furazon (Azoxazol)* (I), Nadeln aus A., F. 86°.



Mit alkol. KOH liefert sowohl das Dioximhyperoxyd aus Isosafrol als das aus *Bromisapiol* eine isomere Verb., wie sie TÖNNIES zuerst aus der Verb. aus Anethol erhielt. Das isomere aus *Isosafroldioximhyperoxyd*, $C_{10}H_8N_2O_4$, mkr. Nadeln, F. 185°, bildet ein Acetat, $C_{10}H_7N_2O_4(COCH_3)$, F. 129°, u. ein Benzoat, $C_{10}H_7N_2O_4(CO.C_6H_5)$, durch $KMnO_4$ entsteht neben Piperonylsäure und Piperonylcarbonsäure auch Piperonylsäurenitril, so daſs das mit Benzoyl verbundene C-Atom auch an N gebunden ist. Die Bildung der isomeren aus Bromisapiol zeigt, daſs der aromatische Kern bei der Umwandlung unbetheiligt ist. (B. **25**. 1956—63. 27/6. [15/6.] Bologna. Univ.-Lab.) WAGNER.

Karl Tust, *Über die Bromopiansäure*. Beschrieben sind: Ca-Salz, $(C_{10}H_8O_5)_2$. Ca, Blättchen aus heiſsem Wasser, Äthylester, $C_{10}H_8BrO_5.C_2H_5$; Trichlorid, $(CH_3O)_2$. $C_6HBr<^{COCl}_{CHCl_2}$, Nadeln aus Bzl. durch Lg., F. 100—101°; Amid, $C_{10}H_{10}O_4NBr$, Nadeln aus W., F. 180°; Anilid, $C_{16}H_{14}O_4NBr$, Krystalle aus Eg., F. 197°; *Bromopianoximsäureanhydrid*, $(CH_3O)_2.C_6HBr<^{CO—O}_{CH:N}$, Nadeln, F. 163—165°, nach dem Schm. tritt Erstarren ein, dann F. 220°, beim Kochen dieser Verb. entsteht *Bromhemipinimid*, $(CH_3O)_2C_6HBr(CO)_2NH$, Nadeln aus Bzl., F. 221—222°; *Bromopianylphenylhydrazid*, $(CH_3O)_2.C_6HBr<^{CO—NC_6H_5}_{CH=N}$, Nadeln aus verd. A., F. 160°; *Methylphenylhydrazonbromopiansäure*, $(CH_3O)_2.C_6HBr(COOH).CH:N(CH_3).N.C_6H_5$, aus Bromopiansäure und as-Methylphenylhydrazin, gelbgrüne Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 291°; *Diphenylhydrazonbromopiansäure*, $(CH_3O)_2C_6HBr(COOH)CH:N.N(C_6H_5)_2$, gelbe Krystalle aus h. Eg., F. 230°; *Bromopianylhydrazobenzol*:



Blätter aus Benzol, F. 211°; *Benzidylbromopiansäure*, $[(CH_3O)_2.C_6HBr(COOH).CH:]_2<^{N—C_6H_4}_{N—C_6H_4}$, mkr. Nadeln, F. oberhalb 300°. (B. **25**. 1995—2002. 27/6. [17/6.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

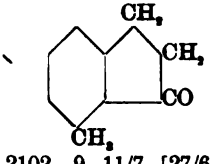
W. v. Miller u. G. Rohde, *Zur Kenntnis der α-Phenylhydroximmtsäure*. Die Säure kommt in drei Modifikationen, F. 82°, 88—89° u. 95—96° vor, die chemische Unterschiede nicht aufweisen.

Auch die Dichte ist verschieden, 1,1430, 1,1481, 1,1495. Die durch Fällung erhaltene Säure liefert aus Chlf., Prismen, F. 88—89°, die eben über ihren F. erhitzt, in die Säure, F. 95—96°, übergehen. Durch rasches Abkühlen geschmolzener Säure entsteht die Modifikation, F. 82°. Ganz einheitlich sind die Krystallisationen nie. (B. **25**. 2017—20. 11/7. [11/6.].) WAGNER.

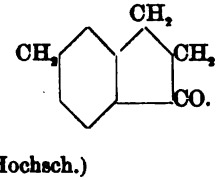
W. v. Miller und **G. Rohde**, *Über Phenylhydrindon*. Entsteht aus *α-Phenylhydroximmtsäure*, $C_{15}H_{12}O$, Prismen aus h. A., F. 77—77,5°, Hydrazon, $C_{21}H_{18}N_2$,

Krystalle aus Bzl., F. 137—138°. Schüttelt man die ätherische Lsg. des Hydrindons mit Natronlauge, so erfolgt teils Oxydation zu *Oxyphenylhydrindon*, $C_{15}H_{12}O_2$, sechsseitige Täfelchen, F. 129°; Hydrazon, $C_{21}N_2OH_{18}$, gelbe Krystalle aus A., F. 160°; Acetat, $C_{17}H_{14}O_3$, F. 167°, teils tritt Spaltung ein und es entsteht GABRIEL's *β-Desoxybenzoin-o-carbonsäure*. (B. **25**. 2095—2102. 11/7. [27/6.] München. Techn. Hochschule.) WAGNER.

Young, *Über die Kondensation der drei isomeren B_3-Methylhydroximmtsäuren zu den entsprechenden Methylhydrindonen*. Vf. beschrieb (**90**. II. 312) die Bildung von m- u. p-Methylhydrindon, stellte jetzt aus o-Methylzimmtsäure (zweckmäßig nach CLAISEN **90**. I. 862 erhältlich) die *o-Methylhydroximmtsäure*, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$, monokline Nadeln aus heißem W., F. 102°, und daraus *o-Methylhydrindon*, $C_{10}H_{10}O$, Nadeln aus Lg., F. 95°, dar; Hydrazon, $C_{16}H_{16}N_2$; Nadeln aus verd. A., F. 132° unter Z. Durch Oxydation entsteht *o-Methylphtalsäure*, $C_6H_3(CH_3)(COOH)_2$, F. 144°, deren Phtalimid, $C_6H_3(CH_3)C_2O_2NH$, Nadeln aus verd. Essigsäure oder Bzl., F. 183—184°. Aus m-Methylhydrindon entsteht *v- und as-Methylphtalsäure*, hiernach scheint das Hydrindon ein Gemenge der Formen:



und



(B. **25**. 2102—9. 11/7. [27/6.] München. Techn. Hochsch.) WAGNER.

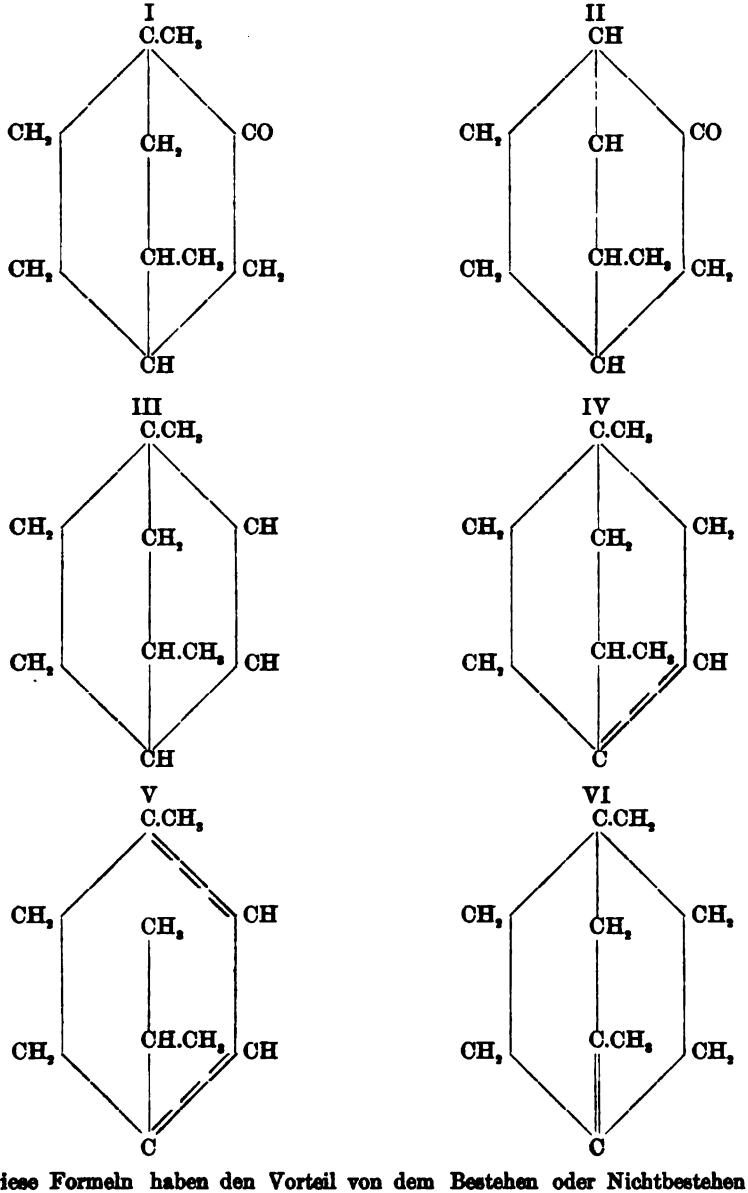
W. Miersch, *Über die Bildung von Hydrindonderivaten aus kernsubstituierten Halogenhydraximmtsäuren*. Vf. hat (**90**. II. 312) m- und p-Bromhydrindon, jetzt o-Brom-, p-Chlor- und p-Jodhydrindon dargestellt. Durch Oxydation von p-Brom- und p-Chlorhydrindon entstand as-Brom-, bez. *as-Chlorphtalsäure* aus o-Bromhydrindon, die *r-Bromphtalsäure* u. aus der m-Verb. *r-*, wahrscheinlich aber auch as-Säure. Beschrieben sind: *o-Bromhydrindon*, C_9H_7OBr, Nadeln aus h. A., F. 95,5—96,5°; Hydrazon, $C_{15}H_{15}N_2Br$, Nadeln aus sd. A., F. 146—147,5°; *p-Bromhydrindonhydrazon*, $C_{15}H_{15}N_2Br$, Prismen aus A., F. 158—159,5°; *p-Chlorhydrindon*, C_9H_7ClO, Platten aus A., F. 79—80°; *p-Jodhydrindon*, F. 126—127°.

Näheres findet sich in der Dissertation, München 1892. (B. **25**. 2109—16. 11/7. [27/6.] München. Techn. Hochsch.) WAGNER.

C. Liebermann und **A. Hartmann**, *Zur Kondensation der Zimmtsäure mit Kohlenwasserstoffen*. Bzl. läßt sich leicht auch mit gewöhnlicher Zimmtsäure kondensieren, wenn man die H_2SO_4 energischer wirken läßt. Es entsteht ätherlösl. Diphenylpropionsäure, in Ä. unl. Phenylendiphenyldipropionsäure und *β*-Phenylhydrindon. Dies ist bemerkenswert, da nach MILLER *β*-substituierte Zimmtsäuren keine Hydrindone liefern. Die früher beschriebenen Kondensationsprodd. mit den Dioxybenzolen sind nicht etwa Hydrindone, sondern sicher Cumarine, da das dort beschriebene Oxyphenylhydrocumarin durch Reduktion von PECHMANN's *β*-Phenylumbelliferon erhalten werden konnte.

Für *Diphenylpropionsäure* wurde jetzt F. 149° gefunden, durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Benzophenon, die Säure ist also zweifellos eine *β-β*-Verb. *Phenylendiphenyldipropionsäure*, $C_6H_4(CH[C_6H_4].CH_2.COOH)_2$, Nädelchen aus A., F. 235°; $C_{24}H_{20}O_4Ba + 7H_2O$, Nädelchen, mäßig l., $C_{24}H_{20}O_4Ag_2$, Nd. *β-Phenylhydrindon*, $C_6H_4\langle^{(CH).C_6H_5}_{CO}\rangle CH_2$, F. 78°; Oxim, $C_{15}H_{13}NO$, Nadeln, F. 141°; Hydrazon, $C_{21}H_{18}N_2$, F. 130°. (B. **25**. 2124—31. 11/7. [13/6.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

Bouveault, *Konstition des Camphers.* Vf. setzt die Gründe auseinander, die ihn zur Anname einer doppelten Hexamethylenkette im Campher geführt haben. Als Formel schlägt er die unter I stehende vor. Dieselbe steht im Einklang mit der Konstitution der Camphersäure nach FRIEDEL u. mit allen Rkk. des Camphers und seiner Derivate. Aus dieser Formel leitet Vf. die Formeln anderer Verbb. ab und zwar II Phoron, III inaktives Camphen, IV Terebenten, V Terpilen, VI Tereben:



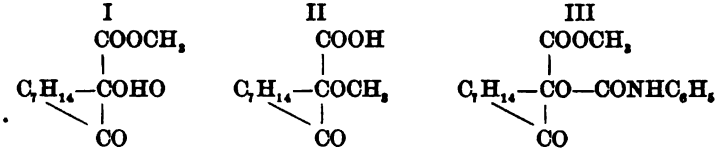
Diese Formeln haben den Vorteil von dem Bestehen oder Nichtbestehen eines Drehungsvermögens Rechenschaft zu geben. (BPar. [3.] 7. 403—4. [10/6.*].) SACHSSE.

J. W. Brühl, *Über Camphen und Camphersäure; eine Antwort von Herrn Wallach.* Vf. will an der Hand der **92**. I. 710 referierten Arbeit WALLACH's „ein Mal des Näheren darlegen, wie der genannte Herr den Beruf eines wissenschaftlichen Kritikers auffafst." (B. **25**. 2087—95. 11/7. [20/6.] Heidelberg.) WAGNER.

A. Haller, *Funktion der Camphersäure.* In der Absicht, einen entscheidenden Beweis für die FRIEDEL'sche Formel der Camphersäure beizubringen, versuchte Vf. eine Reaktion, die für Verbindungen mit Alkohol- oder Phenolfunktion charakteristisch ist. Bekanntlich verbindet sich Phenylisocyanat mit diesen Substanzen zu Phenylurethan nach der Gleichung:

$$R.OH + CO.N.C_6H_5 = RO.CO.NHC_6H_5.$$

Die Camphersäure oder besser ihr Methyläther mit freier Alkoholfunktion (I) müfste dabei ein Phenylurethan von der Formel III geben. Beim Erhitzen des



Äthers (I) mit Phenylisocyanat erhält man Entwicklung von CO_2 und Bildung von Diphenylharnstoff neben einer Verb. $C_{22}H_{24}O_7$, die aus 2 Mol. des Äthers durch Verlust von 1 Mol. H_2O entstanden ist:

$$2C_{11}H_{18}O_4 - H_2O = C_{22}H_{34}O_7.$$

Die Verb. $C_{22}H_{34}O_7$ bildet weifse Nadeln, die bei 78—79° schm. und ein $[\alpha]_D = +49°\,20'$ haben. Das Phenylisocyanat hat also kein Urethan gebildet, sondern hat nur als Entwässerungsmittel gewirkt:

$$2C_{11}H_{18}O_4 + 2CO.N.C_6H_5 = C_{22}H_{34}O_7 + CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2.$$

Das saure Methylsuccinat und Phtalat geben bei dem gleichen Erhitzen mit Phenylisocyanat keine Anhydride dieser Art, sondern Succinimid u. Phtalimid. Erhitzt man den Camphersäuremethyläther mit freier Säurefunktion (II) unter denselben Verhältnissen mit Phenylisocyanat, so bildet sich ebenfalls eine Verb. $C_{22}H_{34}O_7$, deren F. aber bei 62° liegt u. deren $[\alpha]_D = +81°\,27'$ ist. Neben dieser Verb. entsteht ebenfalls Diphenylharnstoff und CO_2. Beide isomere Äther verhalten sich also in dieser Beziehung ganz anders als die sauren Bernsteinsäure- und Phtalsäureäther. (Cr. **115**. 19—21. [4/7.*].) SACHSSE.

Guerbet, *Darstellung von Campholsäure.* Das Verfahren besteht in der Fällung einer alkal. Lsg. mit CO_2, die man durch Lsg. eines Gemisches von auf 280° erhitztem Campher, Natriumcampher und Natriumborneol erhält. Die Campholsäure wird durch Krystallisation aus A. gereinigt, die Ausbeute beträgt 20 % des angewandten Camphers. Die Campholsäure verhält sich gegen Indikatoren wie Camphersäure, sie wirkt gegen Phenolphtaleïn u. Lackmus wie eine einbasische Säure, wird durch CO_2 gefällt und bewirkt gegen Orange Nr. 3 Poirrier keine Farbenänderung. Das Ammoniaksalz verliert bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak und wird von W. teilweise zers., um es zu erhalten, mufs man trocknes Ammoniak auf die äther. Lsg. der Campholsäure einwirken lassen. Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid verwandeln Campholsäure in ihr Anhydrid, $(C_{10}H_{17}O)_2O$, das bei einem Druck von 2 cm bei 209—210° sd. Die Verb. bildet aus A. krystallisiert kleine Täfelchen, die bei 56°

schm. u. sich in W. und Alkalien nicht l., sie wird langsam beim Kochen mit einer wss. Kalilsg., schnell mit einer alkohol. Kalilsg. in Campholsäure verwandelt. Der Camphersäureäthyläther, $C_{10}H_{17}OOC_2H_5$, wird durch Einw. von Jodäthyl auf Silbercampholat dargestellt, schneller erhält man denselben aus Campholylchlorid und absolutem A. Das Chlorid ist eine farblose, bei 219—220° sd. Fl., die weder durch wss. noch durch alkoh. Kali verseift wird. Alle diese Thatsachen stehen im Einklang mit der Ansicht FRIEDEL's, nach der die Campholsäure ein Ketonalkohol ist, dessen Hydroxyl wegen der Nachbarschaft mit CO saure Eigenschaften besitzt. (BPar. [3.] **7**. 402—3. [10/6.*].) SACHSSE.

P. Friedländer und **St. Szymanski**, *Über die Nitrierung von β-Naphtylamin.* Nach LEVINSTEIN's Angaben soll beim Nitrieren freier Basen in viel überschüssiger H_2SO_4 die Nitrogruppe in m-Stelle eintreten. Aus Anilin entsteht aber auch viel p-Nitranilin, aus α-Naphtylamin überhaupt wenig Nitroverb. und viel Harz. β-Naphtylamin liefert nach HIRSCH (**91**. II. 511) bessere Ausbeute, es entsteht aber keine m-Verb., sondern *2-5-Nitro-β-naphtylamin*, $C_{10}H_8N_2O_2$, rote Nadeln, F. 143,5°, Acetat, $C_{12}H_{10}N_2O_3$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 185,5°; Benzoat, F. 181,5° und *2-8-Nitro-β-naphtylamin*, $C_{10}H_8N_2O_2$, rote Nadeln, F. 103,5°, Diacetat, $C_{12}H_{10}N_2O_3$, gelbe Nadeln, F. 195,5°; Benzoat, F. 162°. Die Konstitution wurde durch Überführung in Dichlornaphtaline festgestellt. Weiter sind beschrieben:

2-5-Nitro-β-naphtol, $C_{10}H_7NO_3$, hellgelbe Nadeln, F. 147°, Äthyläther, $C_{12}H_{11}NO_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 115°; 2-5-Amido-β-naphtol; *2-5-Naphtylendiamin*, $C_{10}H_{10}N_2$, Nadeln, F. 71,5°, Acetat, F. 257°; *2-8-Nitro-β-naphtol*, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 142°; *2-8-Amido-β-naphtol*, Nädelchen aus Ä.; *2-8-Naphtylendiamin*, $C_{10}H_{10}N_2$, Nadeln aus W., Blättchen aus Bzl., F. 117,5°; Diacetat, $C_{14}H_{14}N_2O_2$, Rhomboeder aus A., F. 2,13°. (B. **25**. 2076—83. 11/7. [18/6.] Karlsruhe. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

W. v. Miller, *Zur Chinaldinsynthese.* Die **91**. II. 173 gegebene Ansicht über die Chinaldinsynthese muſs nach den Ergebnissen der Arbeit von MILLER u. PLÖCHL (s. Heft 10) erweitert werden, da sowohl nach DÖBNER-MILLER als nach SCHULTZ sich dimolekulare Basen

$$C_6H_5.N : CH.CH_2 \qquad C_6H_5.N : CH.CH.CH_3$$
$$C_6H_5.NH.\dot{C}H.CH_3 \qquad C_6H_5.NH.\dot{C}H.CH_2.CH_3.$$

bilden. Auch aus diesen Basen, aber nur aus Äthyliden- u. Propylidenanilin, werden Chinolinbasen, allerdings in schlechter Ausbeute erhalten. Das dimolekulare Äthylidenanilin giebt mit Acetaldehyd die SCHULTZ'sche Base, es scheint, als sei die dimolekulare Äthylidenbase ein Durchgangsprod. zur SCHULTZ'schen Base. (B. **25**. 2072 bis 2074. 11/7. [20/6.] München. Techn. Hochsch.) WAGNER.

H. Kiliani, *Über Digitalonsäure.* Spaltet man Digitalin durch verd. HCl in zwei Abschnitten, so tritt im ersten vorwiegend Dextrose u. im zweiten der bei der Oxydation die Digitalonsäure (**92**. II. 48) liefernde Zucker auf. Zur Trennung der beiden Säuren schüttelt man die verd. alkohol. Lsg. mit Ä. aus, der hauptsächlich Digitalonsäurelakton löst. Das Lakton reduziert alkal. Cu-Lsg. nicht, $[\alpha]_D = -79{,}4$, rhombisch, 0,9243 : 1 : 36,62, es enthält wahrscheinlich kein Oxymethylen, sondern ein Methyl, weil durch Ag_2O essigsaures Silber entsteht. JH bildet mindestens drei noch zu untersuchende Prodd. (B. **25**. 2116—18. 11/7. [28/6.].) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arnaldo Trambusti, *Über einen Apparat zur Kultur der anaëroben Mikroorganismen auf festem, durchsichtigem Nährmittel.* Der Apparat besteht aus zwei Teilen. Der untere (*a*) hat die Form eines ERLENMEYER'schen Kolbens mit sehr grofser Grundfläche. Auf diesem ist ein cylindrisches Gefäfs (*b*) mit Glasstöpsel luftdicht eingeschliffen. Der Kolben kommuniziert mit dem cylindrischen Gefäfse durch einen in diesem befindlichen Rohreinsatz *c*. In den Kolben gieſst man wie bei Anlegung von Plattenkulturen das infizierte Nährmaterial aus, verschliefst mit dem Aufsatze *b*, dessen innerer zwischen *c* und den Wandungen befindlicher Raum mit alkalischer Pyrogallussäure ausgefüllt wird. Der App. wird in den Thermostaten gestellt. (CBk. **11**. 623—24. [30/3.] Florenz.) PROSKAUER.

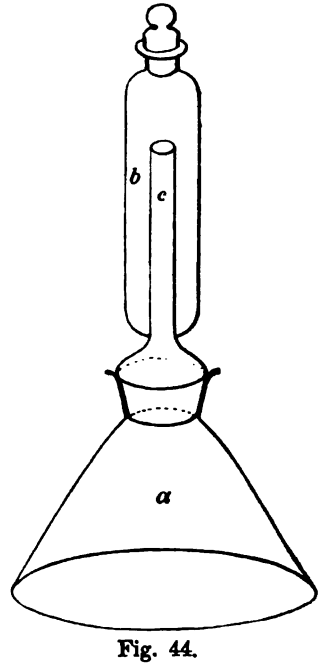


Fig. 44.

J. Weyland, *Zur Differenzierung der Typhusbacillen von typhusähnlichen Bakterien.* In einem typhusverdächtigen Trinkwasser wurde eine typhusähnliche Bakterienart gefunden, welche keine Indolreaktion gab und daher zu dem Verdachte führte, dafs man es mit Typhusbacillen zu thun habe KITASATO **90**. I. 432). Dieser Fall gab Veranlassung, vergleichende Versuche über die Lebensfähigkeit der Wasserbakterien und wirklicher Typhusbacillen im Münchener Leitungswasser anzustellen. Die Lebensfähigkeit wird wesentlich von Temperaturverhältnissen, von den im W. bereits vorhandenen Bakterien u. vielleicht noch von anderen Faktoren unbekannter Art beeinfluſst. Da das Verhalten im Trinkwasser keine Kriterien zur Differenzierung bot, wurde auf die Säure-, insbesondere CO_2-Bildung geachtet. Aus Kolben, welche mit Nährbouillon beschickt und mit Typhus- u. typhusähnlichen Bacillen infiziert waren, wurde die entwickelte CO_2 durch ein System von Barytröhren mittels angesaugter CO_2-freier Luft aspiriert; die Temperatur der Nährfl. wurde genau bei 16° gehalten. Der Vers. dauerte 16 Tage. Während dieser Zeit hatten die typhusähnlichen Bakterien eine nahezu fünfmal gröfsere CO_2-Menge entwickelt, als die Typhusbacillen. Die CO_2-Entwicklung war bei beiden Bakterienarten mit dem 16. Tage noch nicht abgeschlossen; während die Wasserbakterien aber schon am 7. Tage einen Rückgang in der CO_2-Produktion aufwiesen, trat beim Typhus ein solcher erst am 11. Tage ein. Vf. hält die CO_2-Bestimmung neben den sonstigen Differenzierungsverfahren (Wachstumseigentümlichkeiten auf Kartoffeln, Kartoffelgelatine etc., der Eigenbewegung, negativen Indolreaktion, Säuretitrierung nach PETRUSCHKY [**90**. I. 433]) für notwendig, um Typhusbacillen zu diagnostizieren. (AH. **14**. 374—79. München. Hyg. Institut.) PROSKAUER.

Friedrich Seiler, *Einfluſs der Zusammensetzung der Nährgelatine auf die Entwicklung von Bakterienkolonien.* Vf. hat die Entwicklung der Anzahl von Bak-

terienkolonien aus der nämlichen Wasserprobe einmal auf der KOCH'schen Fleischwasserpeptongelatine (500 g Fleisch für 1 l W., 10 g Pepton und 5 g NaCl), dann auf der GIRARD'schen Gelatine (1000 g W., 40 g Gelatine und 0,2 g Natriumphosphat), und schliefslich auf einer vom Vf. selbst zusammengestellten Gelatine (10 g weifse Gelatine, 1 g KEMMERICH's Pepton, 0,5 g reiner Traubenzucker, 0,25 g Natriumphosphat, 0,25 g NaCl, 1 g Glycerin für 100 g W.) verfolgt und dabei beoabachtet, dafs auf dem zuletzt erwähnten Nährboden die meisten Kolonien gewachsen waren. Auch der Grad der Alkalinität ist hierfür von Wichtigkeit. Die häufig empfohlene Verwendung von Gelatine, auf welcher bereits Kulturen angelegt waren, u. die nachher sterilisiert worden war, ist für die Anlegung von Bakterienreinkulturen nicht geeignet. (SchwW. **30**. 261—63. 1/7. Lausanne. Kanton-Lab.) PROSKAUER.

F. Löffler, *Die Feldmausplage in Thessalien und ihre erfolgreiche Bekämpfung mittels des Bacillus typhi murium* (**92**. I. 539). Vf. schildert eingehend seine mit Erfolg gekrönte Bekämpfung der Feldmausplage in Thessalien. Dort waren die Feldmäuse in solchen Massen aufgetreten, dafs sie der Ernte einen bedeutenden Schaden zuzufügen im Stande waren. Es wurden mit den Kulturfll. des gen. Bacillus Brotstücke getränkt u. in die Mäuselöcher eingebracht. Frafsen die Mäuse das Brot, so mufsten sie nach den im Laboratorium gewonnenen Resultaten verenden. Durch die bacillenhaltigen Dejektionen der erkrankten, ferner durch Auffressen der am Mäusetyphus gestorbenen Tiere mufste dann die Krankheit, welche sich auf Menschen und andere Tiere nicht übertragen läfst, auf diejenigen Mäuse, welche nicht von dem Brote gegefressen hatten, übertragen werden. An verschiedenen Orten wurden aufserdem Dutzende von Mäusen, welche mit Reinkulturen subkutan geimpft waren, in Freiheit gesetzt, um die Krankheit unter ihresgleichen auszubreiten. Die Resultate entsprachen völlig den gehegten Erwartungen. (CBk. **12**. 1—17. 5/7. [9/6.] Greifswald.) PROSKAUER.

A. Reinsch, *Auf kaltem Wege sterilisierte eiweifshaltige Nährböden.* WOLLNY (**92**. II. 225) hat in grofsen Zügen dieses Thema, auf welches Verfasser jetzt ausführlich eingeht, behandelt. Um aus Milch einen festen durchsichtigen Nährboden herzustellen, entfernt man das Fett sowohl durch Abrahmen der Milch, als auch durch Schütteln mit Ä., nachdem man vorher zu 500 ccm Milch 1 g NaHO zugesetzt hat. Die vom Fett befreite Fl. wird im sterilisierten Kolben auf 50° erwärmt, aufserdem mittels der Wasserpumpe der Äther entfernt, mit Agarlsg. versetzt (bei 50° C.) u. in sterile Gläser verteilt. Diese Agarlzg. kann man sowohl auf k., wie h. Wege bereiten. Ersterer empfiehlt sich mehr. Man benutzt hierzu 3—4%ige sterilisierte wss. Agarlösung, die mit etwas Eiweifs versetzt ist. In gleicher Weise kann man auch Milchgelatinenährböden herstellen. (CBk. **12**. 30—32. 5/7. [9/5.] Kiel. Bakter. Lab. d. Unters.-Anstalt.) PROSKAUER.

R. Pfeiffer und **M. Beck**, *Weitere Mitteilungen über den Erreger der Influenza.* Vff. ergänzen die Mitteilung, welche PFEIFFER früher (**92**. I 392) über den Influenzabacillus gemacht hat. Die Hauptfundquelle für die Influenzabacillen ist der Auswurf der Grippekranken, besonders das am Morgen expektorierte Bronchialsekret. Flöckchen des grünlich-gelben Sputums verstreicht man mit dem Platindraht unter möglichster Schonung der zelligen Elemente auf Deckgläschen, erhitzt die lufttrockenen Präparate nur mäfsig und färbt 10 Minuten in einer 10—20mal mit dest. W. verd. ZIEHL'schen Lsg. (Carbolsäure-Fuchsin). In ihrem morphologischen Verhalten erinnern die Influenzastäbchen an die Bacillen der Mäusesepticämie, nur sind sie kürzer und schlanker; mit dem FRÄNKEL'schen Dipplococcus sind sie nicht zu verwechseln; es fehlt ihnen die Kapsel, und sie sind der GRAM'schen Doppelfärbung nicht zugänglich. Vff. beschreiben das pathologisch-anatomische Bild der Lungen bei an typischer Influenzapneumonie Verstorbenen, in deren Eiterherden sich die Bacillen vorfanden.

Im Blut konnten keine Influenzabacillen gefunden werden, u. erweisen sich daher die Canon'schen Befunde (**92**. I. 392) als nicht stichhaltig. Der Influenzaprozeſs spielt sich lokal in dem Bronchialbaum ab, während eine Lungeninfektion als regelmäſsiges Vorkommnis sicher auszuschlieſsen ist. Bei Züchtungsverss. auf den gewöhnlichen Nährböden gelang es, nur bei der ersten Aussaat Kulturen zu erlangen. Da die Influenzabacillen, um wachsen zu können, gewisser Stoffe, wie solche im Bronchialeiter oder auch im Blute vorhanden sind, bedürfen, so gelingt es, Kulturen zu erzeugen, sobald man die Oberfläche von schräg erstarrter Nähragar mit Blut verreibt und Brütofentemperatur benutzt. Die Bacillen sind gegen Eintrocknen sehr empfindlich, werden bei 60° schon nach 5 Minuten getötet und sterben im Chlf. schnell ab. Tiere, mit Ausnahme von Affen, erwiesen sich gegen die Bacillen als immun. (DMW. 1892. Nr. 21. Sep. v. Vff. [19/5.]. Vortrag in der Ges. der Charité-Ärzte.) Proskauer.

Physiologische Chemie.

C. Wehmer, *Die Löslichkeit des oxalsauren Kalks in der Pflanze.* Aus dem Vorkommen dieser Krystalle hat Schimper gewisse Schlüsse auf ihre Entstehung gezogen, namentlich hat derselbe betont, daſs die Krystallisation eines Körpers einen gelösten Zustand voraussetze, und daſs überall Löslichkeit bei einer krystallisierten Verb. selbstverständlich sei. Dagegen begründet Vf. in sehr ausführlicher Weise, daſs aus dem Vorkommen des Oxalats in Form wohl ausgebildeter Krystalle kein bestimmter Schluſs auf den Modus seiner Abscheidung zu ziehen ist, und daſs die Krystalle weder beweisen, daſs das Oxalat löslich gewesen, noch daſs es weiterhin l. sein muſs. (LVSt. **40**. 439—70. 8/7.) Sachsse.

E. Hotter, *Die Vorgänge bei der Nachreife von Weizen.* Wiederholt hat man beobachtet, daſs Getreidesamen kurz nach der Ernte eine sehr mangelhafte Keimkraft haben, während sie einige Wochen oder Monate nachher normal keimen, der landläufige Ausdruck: „der Weizen muſs schwitzen", scheint darauf hinzudeuten, daſs man einen Wasserverlust der Samen für notwendig erachtet. Ein Vers. ergab, daſs die Art der Aufbewahrung einen Einfluſs auf die Keimung ausübt. Ein in Pappkasten frei lagernder Weizen erfährt eine schnellere Steigerung der Keimkraft als ein unter Luftabschluſs verwahrter. Da aber auch bei fast vollständiger Verhinderung der Austrocknung eine Steigerung der Keimkraft erfolgt, so kann das Anwachsen derselben nicht wohl auf den Wasserverlust der Samen allein zurückgeführt werden. Auch eine beschleunigte Austrocknung der Samen durch künstliche Erwärmung bewirkt eine Erhöhung der Keimkraft in verhältnismäſsig kurzer Zeit. Eine mangelhafte Keimungsenergie der Samen wäre durch die Annahme zu erklären, daſs die zur Einleitung der Keimung nötige Lsg. der Baustoffe sehr langsam vor sich gehe, indem das stärkeumbildende Ferment noch nicht oder in unzureichender Menge gebildet ist. Schon im ruhenden Samen ist ein Ferment von diastatischer Wirkung enthalten, das möglicherweise bei der Reifung nach und nach entsteht, so daſs die wachsende Keimfähigkeit von einer Vermehrung dieses Fermentes bei der Nachreife bedingt ist. Die angestellten Verss. ergaben, daſs in der That durch die Nachreife, möge dieselbe durch künstliche Erwärmung oder durch rasche Lufttrocknung bewirkt worden sein, die in ihrer Keimkraft gesteigerten Weizensamen mehr Stickstoff in den aus ihnen abgeschiedenen Diastasemengen enthalten, als zur Zeit ihrer durch mangelhaftes Keimvermögen bekundeten Unreife. (LVSt. **40**. 356—64. 8/7.) Sachsse.

H. Molisch, *Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen.* Zum Nachweise des Eisens bediente sich Vf. des gelben Blutlaugensalzes. Nachdem die Objekte (Schnitte oder ganze Pflanzenteile) mit einer Lsg. dieses Salzes behandelt waren,

wurde HCl hinzugefügt, worauf Blaufärbung eintrat. Auf etwa vorhandene Eisenoxydulverbb. wurde mit rotem Blutlaugensalze und HCl geprüft. Um das Eisen zu finden, das mit den gewöhnlichen Rkk. nicht nachgewiesen werden kann, weil es in organischen Verbb. zu fest gebunden ist, läfst man die fraglichen Objekte einen oder mehrere Tage oder Wochen in gesättigter Kalilauge liegen und unterwirft sie dann nach raschem Auswaschen den gewöhnlichen Eisenreaktionen. Das locker gebundene Eisen findet sich nicht gerade häufig. Es kommt vor bei zahlreichen Algen, meist der Membran aufliegend, seltener innerhalb derselben und noch seltener im Zellinhalte, ferner bei einigen Pilzen und bei gewissen Flechten (Eisenflechten), die infolge einer Inkrustation mit einer Eisenoxyduloxydverb. rostbraun gefärbt sind. Die Zahl dieser Flechten beläuft sich bis jetzt auf etwa 20 Arten. Alle bilden sie Krusten auf eisenreichem Urgesteine, und ihre in den Felsen eindringenden Wurzelfäden l. offenbar durch saure Ausscheidungen kleine Mengen des Eisens auf. Locker gebundenes Eisen kommt auch bei verschiedenen Mosen vor, die im W. an sehr feuchten Orten oder auf eisenreichem Substrat gedeihen, u. auch in den Zellenmembranen der Blätter von Fontinalis-Arten.

An Cruciferensamen, namentlich dem Samen des weifsen Senfs, kann man Vorkommen und Verteilung des Eisens leicht mit gelbem Blutlaugensalze verfolgen. In der Samenschale und im Endosperm ist kein Eisen vorhanden, indessen findet es sich reichlich im Embryo, nämlich in den Gefäfsbündelanlagen der Keimblätter, und zwar im Zellinhalte in Form einer Oxydverb. Während der Keimung verschwindet diese Eisenverb. innerhalb der ersten oder zweiten Woche völlig, indem das Eisen in die maskierte Form eintritt. Von den Samen abgesehen, tritt das locker gebundene Eisen bei den höheren Pflanzen nur selten auf. Bei ihnen steckt nahezu das ganze Eisen in organischer, maskierter Form. Die Globoide der Proteïnkörper enthalten ebenfalls Eisen in Verb. mit einer organischen Substanz.

Die Unters. des Vfs. über die Eisenbakterien (**88**. 1035. **89**. II. 169) führte zu Ergebnissen, mit denen sich die Folgerungen WINOGRADSKY's nicht vereinigen lassen. Die Eisenbakterien gedeihen auch üppig, wenn man ihnen keine Gelegenheit zur Einlagerung von Eisen giebt, u. in ihrem Protoplasma ist niemals Eisen nachweisbar. Erst in dickeren Scheiden sind Eiseneinlagerungen sichtbar, während sehr dünne Scheiden noch ganz farblos erscheinen. Vf. kommt daher zu dem Schlusse, dafs bei der Eisenspeicherung die Gallerthülle die Hauptrolle spielt, ohne dafs das Eisen in das Innere der Zellen eintritt. Auch Manganoxyd können die Eisenbakterien in ihren Hüllen speichern. Die weitere Behauptung WINOGRADSKY's, dafs die Entstehung von Raseneisenerz auf die Thätigkeit der Eisenbakterien zurückzuführen sei, ist ebenfalls hinfällig, denn Vf. hat 34 Proben von Raseneisenerz von den verschiedensten Fundorten mkr. untersucht und nur in dreien derselben Eisenbakterien gefunden. Es ist daraus zu schliefsen, dafs die Entstehung der Raseneisensteine nicht ursächlich an die Thätigkeit der Eisenbakterien geknüpft ist, dafs sich letztere aber unter Umständen daran beteiligen, ja sogar hervorragenden Anteil daran nehmen können.

Der Chlorophyllfarbstoff ist nicht eisenhaltig. Für Pilze ist nach der herrschenden Ansicht Eisen entbehrlich. Vf. weist dagegen nach, dafs das Eisen in höheren und niederen Pilzen als normaler Bestandteil vorkommt, und dafs die Ggw. von Eisen in Nährstofflösungen die Entwickelung des Schimmelpilzes (Aspergillus niger) begünstigt. Höchstwahrscheinlich gilt dasselbe auch für andere Pilze.

Die Chlorose (Ausbleiben von Chlorophyllbildung) betrachtete man bisher als direkte Folge des Eisenmangels. Nachdem aber festgestellt ist, dafs das Eisen ebenso für Pilze wie für die grünen Pflanzen ein notwendiges Nährelement bildet, mufs man annehmen, dafs mit dem Mangel an Eisen im Organismus, gleichgiltig ob grün oder nicht grün, Störungen eintreten, die eine normale Funktion des Plasmas überhaupt nicht zulassen. Die Chlorose ist nur eine Folge dieser Störungen und ein

Symptom eines krankhaften Zustandes des Protoplasmas. (Jena. GUSTAV FISCHER 1892; NRd. **7**. 369—72. 16/7.) SACHSSE.

Chabrié, *Über eine neue Albuminoidsubstanz des menschlichen Blutserums.* Bei Nephritischen (infektiösen oder Bleiursprungs), Pneumonie, Syphilis und auch bei gesunden Menschen fand Vf. eine vom Paraglobulin und Serin verschiedene Substanz vor, die er *Albumon* nennt. Man läfst das Blut absetzen, dekantiert die Fl., wenn sie ihre rote Farbe verloren hat, ab und filtriert dann. Das klare, schwach gelbliche Serum (D. 1,029—1,030) wird mit Essigsäure neutralisiert, erst auf dem Wasserbade und dann bei 100° im Brutofen koaguliert. Die zerschnittene Gallerte wird mit dem doppelten Vol. dest. W. bei 100° ausgezogen; man bringt den Rückstand auf ein Musselinfilter u. fällt das Filtrat mit A. (in doppelter oder dreifacher Menge). Der Nd., welcher noch 0,63% Asche enthält, besteht aus einer Eiweifssubstanz, welcher sich durch seine Rkk. von den Peptonen und Serin unterscheidet, mit den ersteren aber grofse Ähnlichkeit besitzt. Die Leg. des Albumons dreht nach links. (Gaz. méd. de Parsi. 1891. Nr. 45; Ckl. **13**. 543. 2/7.) PROSKAUER.

Albert Hammerschlag, *Eine neue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Blutes.* Vf. beschreibt ausführlich seine bereits (**91**. I. 458) mitgeteilte Methode, welche ähnlich wie die von Lloyd Yones angegebene auf dem Gesetze beruht, dafs ein Körper, welcher in einer Fl. eben schwimmt, die gleiche D. wie diese Fl. hat. Als Fl. benutzt Vf. Chlf. und Bzl., aus denen man Mischungen von jeder D. herstellen kann, und in denen Blut unl. ist. Ein Becherglăschen mit Ausgufs von ca. 1 dm Höhe und 0,5 dm Weite wird zur Hälfte mit der Chloroformbenzol-Mischung, der man anfangs eine D. von 1,050—1,060 giebt, gefüllt. Man läfst unter leichtem Umschwenken des Glases einen durch Einstich in die Fingerbeere gewonnenen Tropfen Blut in die Fl. fallen. Ist die Fl. leichter als der Bluttropfen, der sich in diesem Falle auf dem Boden befindet, so setzt man so lange unter leichtem Schwenken Chlf. zu, bis das Blutkügelchen eben schwimmt. Man führt dann die Fl., die die gleiche D. wie das Blut besitzen mufs, in ein Cylinderchen über und bestimmt ihre D.

Die D. des Blutes männlicher Personen im Alter von 20—40 Jahren schwankte zwischen 1,057—1,066, am häufigsten findet man die D. zu 1,059—1,062, beim weiblichen Geschlecht mittleren Alters liegt die D. bei 1,0535—1,061. Sie schwankt also beim Blute normaler Personen innerhalb enger Grenzen. Die D. ändert sich bei demselben Individuum während eines längeren Zeitraumes (zwanzig Wochen) nur wenig. Bei Aufnahme von Fl. macht sich bereits nach 15—35 Minuten eine Erniedrigung von D. bemerkbar, die aber nach 45 Minuten bis 1 Stunde wieder zur Normalen zurückkehrt. Bei starker Schweifssekretion nimmt D. zu. In der Frühe und am Abende ist D. am höchsten, im Laufe des Tages sinkt sie ein wenig; bei Schwangeren fand sich D. wesentlich von der Norm abweichend zwischen 1,0535 bis 1,057. (Z. klin. Med. **20**. 444—56. Wien. Klinik von Prof. NOTHNAGEL.) PROSK.

Léon Fredericq, *Hämocyanin.* Das Blut von Sepia octopus enthält 8—10% einer kupferhaltigen Eiweifssubstanz, Hämocyanin, die mit Sauerstoff eine unbeständige Verb., das Oxyhämocyanin, bilden kann. Die physiologische Aufgabe des Hämocyanins ist analog der des Hämoglobins in unserem Organismus. Das Hämocyanin ist die einzige Eiweifssubstanz im Blute des Octopus, man kann es darstellen, indem man das Blut der Dialyse unterwirft, oder indem man dasselbe mit $MgSO_4$ fällt (vgl. **92**. I. 669). (Cr. **115**. 61. [4/7.*].) SACHSSE.

H. Griesbach, *Blutgerinnung.* Vf. glaubt, dafs aufser den Kalksalzen auch die amöboiden Blutzellen hierbei eine wichtige Rolle spielen. Um darzuthun, dafs sowohl die Zerfallprodukte des Zellenleibes als auch die Kalksalze für die Gerinnung nötig sind, wählte Vf. eine Methode, die den Zerfall der Zellen gänzlich zu verhindern

gestattet. Dieselbe besteht darin, sie durch Osmiumsäure zu fixieren. Thatsache ist, daſs das mit Osmiumsäure gut fixierte Blut, gleichgiltig ob man das Plasma von den völlig erhärteten Zellen abfiltriert oder nicht, keine Gerinnung zeigt. Andererseits konnte Vf. die von anderen Forschern beobachtete Erscheinung bestätigen, daſs die Fällung von Kalksalzen mit Kalium- und Ammoniumoxalat die Gerinnungsfähigkeit beseitigt. In den mit Oxalaten behandelten Blutproben kann selbst nach dem Filtrieren durch neue genügende Zufuhr von Kalksalzen die verhinderte Gerinnung wieder eingeleitet werden. Ganz neuerdings (**92.** II. 83) hat LILIENFELD die Ansicht aufgestellt, daſs die Faserstoffgerinnung eine Funktion des Kernes der amöboiden Blutzellen sei. Vf. hebt dem gegenüber hervor, daſs seine Verss. unzweideutig lehren, daſs es in erster Linie ein Teil des Zellenleibes ist, der durch Plasmoschise zerfällt, während der Kern noch intakt bleibt. Jedenfalls betreffen die ersten hochgradigen Veränderungen, denen die amöboiden Zellen im entleerten Blute unterliegen, die kontraktile Zellsubstanz und deren Pseudopodien, die den fremdartigen Reizen am meisten ausgesetzt sind. (Cm. 1892. 467—500. 2/7.) SACHSSE.

C. A. Pekelharing, *Über die Bedeutung der Kalksalze für die Gerinnung des Blutes.* Aus dem durch Vermischen des ausströmenden Blutes mit $^1/_8$ Vol. konz. $MgSO_4$-Lsg. hergestellten „Salzplasma", welches nach dem Verdünnen mit W. bei 40° spontan nicht gerinnt, kann man durch Zusatz des gleichen Vol. konz. NaCl-Lsg. das Fibrinogen ausfällen u. aus dem Filtrate durch wiederholte Fällung mit $MgSO_4$ das Globulin vom Serumalbumin trennen. Bringt man nun das mittels des noch anhängenden NaCl in W. l. Fibrinogen mit dem durch Dialyse salzarm gemachten Globulin zusammen, so entsteht selbst nach Stunden keine Gerinnung, wohl aber, wenn man zuvor das salzarme Globulin 1—3 Stunden bei 30° mit einem Überschuſs von $CaCl_2$ digeriert hat. Das sogenannte Fibrinferment ist wahrscheinlich nichts anderes als diese Globulinkalkverb. Sie bleibt kräftig wirksam, auch wenn man durch Dialyse das überschüssige $CaCl_2$ entfernt oder Ammoniumoxalat hinzugefügt hat. Oxalate sind aber im stande, die Entstehung der Kalkglobulinverb. zu verhindern. Das Ferment überträgt bei seiner Wirkung auf das Fibrinogen Kalk auf letzteres. Im Salzplasma ist eine Globulinsubstanz vorhanden, welche selbst noch nicht Ferment ist, aber sich mit in Blut gel. CaO-Salzen verbindend, Ferment wird, also als „Zymogen" zu bezeichnen ist. Da auch Pepton Kalk fest bindet, so ist die gerinnungshemmende Wirkung intravenös eingeführten Peptons verständlich. Spritzt man von vornherein mit Kalk gesättigtes Pepton ein, so gerinnt das aus der Ader gelassene Blut, wie normales, und die sonstigen toxischen Folgen (Narkose, Blutdrucksenkung etc.) treten nicht ein. Ebensowenig ist dies der Fall, wenn man zugleich mit dem Pepton gel. Kalksalz in die Blutbahn einführt. Die Peptonvergiftung kann durch Injektion von $CaCl_2$ ins Blut wieder aufgehoben werden. Das aus Kalbsthymus dargestellte Gewebsfibrinogen ruft in reinen Fibrinogenlsgg. zwar keine Gerinnung hervor, wohl aber, wenn ein wenig $CaCl_2$ oder $CaSO_4$ hinzugefügt wird. Ebenso läſst sich aus Thymusextrakt durch Digestion mit $CaCl_2$ eine wie Fibrinferment sich verhaltene Substanz erzeugen. Das Fibrinogen muſs zur Fibrinbildung Kalk aufnehmen u. kann letzteren nicht jeder Kalkverb. entnehmen, sondern nur seitens einer eigentümlichen kalkhaltigen Globulinsubstanz, des Fibrinfermentes, erhalten. (Festschr. f. VIRCHOW I; Cm. **30.** 531—33. 16/7.) PROSKAUER.

Chr. Bohr, *Abscheidung von Sauerstoff in der Schwimmblase der Fische.* Die Schwimmblase der Fische ist, wie man schon aus älteren Beobachtungen weiſs, zuweilen mit fast reinem Sauerstoff gefüllt. Nach den Unterss. des Vfs. unterbleibt diese O-Abscheidung nach Durchschneidung gewisser Nerven. Umgiebt man die mit Luft gefüllte, dem Organismus entnommene Blase mit Sauerstoff, so findet keine Diffusion statt. Zerstört man das Epithel, indem man es mehrere Stunden mit dest.

W. behandelt, so erfolgt eine langsame Diffusion. Trocknet man die Schwimmblase an der Luft, befeuchtet sie dann wieder mit W. und stellt den Vers. wieder an, so tritt rasche Diffusion ein. Im normalen Zustande scheinen also die Schwimmblasen für Sauerstoff undurchlässig. Die Diffusion beginnt erst, wenn das Epithel verletzt wird. (Cr. **114**. 1560—62. [27/6.].) SACHSSE.

H. Dreser, *Notiz über eine Wirkung des Pilocarpins.* Durch die Veröffentlichung von HÜFNER (**92**. I. 91) über die chem. Zus. der Gase in der Schwimmblase der Fische ist Vf. veranlaſst worden, zu prüfen, ob eine Sekretion von Sauerstoff in die Schwimmblase das drüsenerregende Pilocarpin bewirke, ähnlich, wie das Muscarin das tintesezernierende Organ der Tintenfische zur Sekretion reizen soll. Die Schwimmblasengase mit Pilocarpin injizierter Hechte ergaben nicht injizierten Fischen gegenüber regelmäſsig einen höheren O-Gehalt; die Resultate waren folgende:

	CO_2	O_2	N_2
Injiz. Hechte	5,85, 3,67, 7,73%	38,55, 35,51, 43,11%	55,60, 60,82, 49,16%
Nicht injiz. Hechte	6,27, 4,25, 4,17%	26,13, 21,59, 22,08%	67,60, 74,16, 73,75%

(APth. **30**. 159—60. 8/7. Tübingen.) PROSKAUER.

V. Harley, *Verhalten des Zuckers im Blute.* Vf. setzte zu frischem, defibriniertem Kalbsblute eine bestimmte Menge Zucker, koagulierte das Blut durch Kochen mit essigsäurehaltigem W. und titrierte mit KNAPP'scher Lsg. Der Zuckerverlust betrug 0,0—14,8%. Bei Anwendung von Blut, das aus der Carotis des Kaninchens direkt in die Zuckerlsg. floſs, ergab sich ein Verlust von 0,6—7,2%. Ähnlich ist der Verlust, wenn zur Abscheidung des Eiweiſses die BRÜCKE'sche Jodkaliumjodquecksilberlsg. oder $HgCl_2$ verwendet, das überschüssige Hg durch H_2S und diese durch Einleiten von Luft entfernt, die Säure durch Neutralisation beseitigt wird. Vf. schlieſst sich der Ansicht an, nach welcher die Schwankungen des Zuckerverlustes trotz scheinbar völlig gleichbleibender Bedingungen durch die wechselnde Beschaffenheit des den Zucker einschlieſsenden Koagulums bedingt sind. Der Zuckerverlust nimmt mit der Zeit, die vom Zuckerzusatz bis zur Koagulation verstreicht, zu. Diese Erscheinung ist nicht bedingt durch die Entwickelung von Bakterien, da sie auch eintritt, wenn das Blut aus der Arterie des Kaninchens in einem PASTEUR'schen Kölbchen aufgefangen wird, das sterilisierte Zuckerlsg. enthält. (The journ. of physiol. **12**. 391; CPh. **6**. 206. 2/7.) SACHSSE.

G. Rüdel, *Über den Einfluſs der Diurese auf die Reaktion des Harns.* Die Diurese übt einen sehr bemerkenswerten Einfluſs auf die Rk. des Harns aus, denn die Zunahme der Harnsekretion, welche durch Traubenzucker, Theobromin, Harnstoff, neutrale Natronsalze bewirkt wurde, lieſs eine Abnahme der sauren Rk. bis zum Übergange in eine neutrale oder alkal. beobachten. Ein Auftreten von Eiweiſs fand nicht statt, der Harn war also durchaus normal. Diese Reaktionsveränderung beruht nicht auf einer chemischen Wirkung, sondern auf der Hervorrufung der Diurese: Je lebhafter die Niere bei Säugetieren arbeitet, desto mehr wird die Rk. des Harns derjenigen des Blutes sich nähern. (APth. **30**. 41—48. 8/7. Heidelberg. Pharm.-Inst.) PROSKAUER.

A. Stutzer, *Wird rohes Rindfleisch schneller verdaut als gekochtes?* Nach allgemeiner Annahme ist das rohe Rindfleisch erheblich leichter verdaulich als gekochtes. Vf. hat versucht, diese Frage mit seiner Methode der fraktionierten Verdauung zu beantworten und findet als Bestätigung der allgemeinen Annahme, daſs die Verdaulichkeit des Rindfleisches durch das Kochen vermindert wird. (LVSt. **40**. 321—22. 8/7.) SACHSSE.

Albert Rovighi, *Die Einwirkung der Antipyretica auf die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren im Harn.* Antipyrin, Acetanilid, Phenacetin und Phenokoll in

Dosen von $^1/_2$—2 g pro die, durch 2—3 Tage wiederholt, verursachen eine bedeutende Vermehrung der Ätherschwefelsäuren im Harne; damit geht umgekehrt eine fortschreitende Verminderung der präformierten H_2SO_4 einher. Antipyrin verursacht bei gleicher Dosis die geringste Vermehrung der Ätherschwefelsäuren, während beim Antifebrin und Phenacetin die bedeutendsten Veränderungen in der Ausscheidung jener Substanz vorhanden sind. Salicylsäure und Natriumsalicylat beeinflussen die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren nicht, erst nach zweitägiger Anwendung starker Dosen ist eine geringe Vermehrung derselben im Harn zu bemerken. Chinin scheint in obigen Dosen gleichfalls eine geringe Verminderung der Ätherschwefelsäuren im Harn zu veranlassen.

Die Absonderung des Harnstoffes ist nach Anwendung der Antipyretica eine verminderte, was auf eine durch letztere verursachte Herabsetzung des Stoffwechsels hindeutet. Auch scheinen Antifebrin und Antipyrin die Urobilinurie bei Gesunden zu fördern, während bei Fieberkranken die genannten Mittel manchmal eine Abnahme des Urobilins im Harn verursachen, was ihre hemmende Einw. auf das Fieber erklären kann, da das Fieber eine der mächtigsten Ursachen der Blutkörperchenzerstörung ist. Hinsichtlich der Verminderung der Ätherschwefelsäuren, die nach dem Aufhören des Gebrauchs der Antipyretica, besonders des Antifebrins, stattfindet, kann wohl nur an eine die Bakterien tötende Einw. auf den Darm gedacht werden, welche auch nach völliger Ausscheidung des Mittels fortdauert. (Ckl. **13**. 537—40. 2/7. Siena.) PROSKAUER.

R. Gottlieb, *Studien über die Wirkung des Pikrotoxins.* Vf. weist nach, daſs das Pikrotoxin als Erregungsmittel der Respiration bei tiefer Narkose nur in solchen Dosen etwas leisten dürfte, welche zugleich krampferregend wirken, während kleine Gaben hierbei unwirksam bleiben. Das Gift scheint seine reizenden Wirkungen am energischsten den motorischen Zentren gegenüber zu entfalten, so daſs es unmöglich wird, die lebenswichtigen automatischen Zentren ohne gleichzeitige Krämpfe zu erregen. Es wird demnach der ungefährliche Campher in dieser Richtung den Vorzug verdienen. Die Wirkung dieser beiden Mittel erscheint durch die Unterss. in allen wesentlichen Punkten sehr nahe gerückt. Dennoch wird aber der Campher wohl in keiner seiner Indikationen durch Pikrotoxin zu ersetzen sein, da seine geringe krampferregende Wirkung eine gefahrlose Anwendung erlaubt. (APth. **20**. 21—40. 8/7. Heidelberg. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

Wilhelm Cohnstein, *Über den Einfluſs einiger edlen Metalle (Quecksilber, Platin und Silber) auf die Nierensekretion.* Die Verss. wurden an Kaninchen mit solchen Salzen der genannten Metalle ausgeführt, welche Eiweiſs nicht fällen. Natriumplatinchlorid (5 mg Pt in 1 ccm) subkutan oder intravenös eingeführt, bewirkt eine Sekretion des Harns. Die Anwendung von Ag (AgCl in Natriumsubsulfit gel.) brachte bei gleichen Dosen ähnliche Erscheinungen wie das Pt hervor. Eine gleiche Leg. von Calomel (5 ccm enthalten 5 mg Hg) hatte die nämliche Wirkung. Durch Chloralisierung der Tiere kann die Diurese verhindert werden, was bei Caffeïndiurese nicht der Fall ist. (APth. **30**. 126—40. 8/7. Heidelberg. Pharmakol. Inst.) PROSK.

K. Hürthle, *Orientierungsversuche über die Wirkung des Oxysparteïns auf das Herz.* Das von AHRENS (**91**. I. 926) durch Oxydation des Sparteïns hergestellte Oxysparteïn regt das Herz zu gesteigerter Arbeitsleistung an, ohne den Gefäſstonus zu verändern. (APth. **30**. 141—56. 8/7. Breslau. Physiol. Inst.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

A. und P. Buisine, *Anwendung des gerösteten Pyrits zur Darstellung von Eisensalzen.* Man hat den gerösteten Pyrit bis jetzt nicht zu diesem Zwecke angewandt,

weil man nach oberflächlichen Verss. denselben für zu schwer angreifbar durch Säuren ansah. Derselbe löst sich indes ohne Schwierigkeit in Schwefelsäure und Salzsäure zu Ferrisulfat und Chlorid, die man dann in Ferrosalze verwandeln kann. Hierbei ist es unnötig, die Schwefelsäure auf mehr als 300° zu erhitzen. Auch das Chlorid kann leicht erhalten werden. Man stellt es durch Einw. von gasförmigem HCl auf den gerösteten Pyrit dar. Es genügt, wenn man das Gas, wie es aus den Sulfatöfen tritt, durch eine Säule von geröstetem Pyrit leitet. Die Rk. erfolgt in der Kälte mit Temperaturerhöhung, die Absorption des Gases ist vollständig, und das erhaltene Salz fast rein. Aus dem Ferrisulfat kann man durch Reduktion seiner wss. Lsg. mit metallischem Eisen Ferrosulfat machen. Das ist ökonomischer und bequemer als die Darst. aus metallischem Eisen und Schwefelsäure, die wegen der Entwickelung des übelriechenden Wasserstoffs sehr belästigend ist. (Cr. **114**. 51 bis 53. [3/7.*].) SACHSSE.

Charles Spackman, *Über die Fabrikation von Portlandcement aus Sodarückständen, die nach dem Prozefs von Chance zur Wiedergewinnung von Schwefel behandelt worden sind.* Der Verarbeitung der entschwefelten Sodarückstände auf Cement steht als Haupthindernis der nicht unbeträchtliche Gehalt der Rückstände an Schwefelverbb. entgegen, welche bewirken, dafs eine gewisse Menge Calciumsulfat in den fertigen Cement gelangt. Die Zus. der Rückstände, mit welchen der Vf. seine Versuche anstellte, war:

Koks	Sand	SiO_2	Al_2O_3	$FeSO_4$	FeS
2,492	1,094	1,156	0,926	1,488	0,421

$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgCO_3$	Na_2CO_3	H_2O
68,861	4,735	2,428	0,962	15,714.

Der Zusatz von Gips zum Cement ist nach den Vorschriften des Vereins deutscher Cementfabrikanten bis in Höhe von 2% gestattet; der Cement wird infolge des Zusatzes langsamer bindend und braucht auch bei Überschufs an CaO nicht lange an der Luft zu lagern, um die Eigenschaft des Treibens zu verlieren. Nach des Vfs. Verss. hat Calciumsulfat, welches nicht zugesetzt worden ist, sondern vom Rohmaterial her in dem Cement enthalten ist, dieselbe Wirkung wie solches, welches nach dem Brennen zugefügt worden ist. Gehalte von 2,5—4% $CaSO_4$ verlängern die Bindezeit u. erhöhen die Zugfestigkeit proportional dem Gehalt an $CaSO_4$. Cemente mit 4—6% binden für praktische Zwecke zu langsam u. die Festigkeit der Proben mit Sand wurde kleiner. (Verss. über das Treiben der Cemente mit 4% $CaSO_4$ nach längerem Aufenthalt unter W. sind anscheinend nicht angestellt worden. Ref.) Ein Hauptübelstand von Cementen mit mehr als 5% $CaSO_4$ liegt darin, dafs dieselben einen Gehalt an Schwefelcalcium besitzen, welcher den Cement mifsfarbig macht, die Bindezeit allzustark verlängert und die Zugfestigkeit stark verringert. Versuche, in welchen der Gehalt der Rohmaterialien an S ermittelt worden war, ergaben, dafs die fertigen Cemente weniger $CaSO_4$ enthielten als der Berechnung entspricht, besonders wenn man den S des Brennmaterials in Rechnung zieht. Beim Brennen in offenen niedrigen Öfen wird der Gehalt an $CaSO_4$ stärker verringert als beim Brennen in Ringöfen, wahrscheinlich weil im ersteren Falle eine gröfsere Menge S als SO_2 entweicht ohne $CaSO_4$ zu bilden. Um die Sodarückstände für die Cementfabrikation brauchbar zu machen, empfiehlt es sich, dieselben statt mit reinem Thon mit einem Mergel zu vermischen, von welchem wegen dessen $CaCO_3$-Gehaltes eine gröfsere Menge zugesetzt werden mufs, die den Prozentgehalt an $CaSO_4$ herabdrückt. Das Rohmaterial wird mit viel Wasser angerührt und den Überschufs des letzteren läfst man abfliefsen, woraus sich, wegen der Löslichkeit von Calciumsulfat in Wasser eine weitere Verringerung des letzteren ergiebt. Dann formt man Steine aus dem

Gemisch u. brennt wie gewöhnlich in Schachtöfen bei niedriger Temperatur, da die M. leicht verschlackt. Die Zus. des fertigen Cements war:

Unl. Rückstand	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	$CaSO_4$	MgO	H_2O	Na_2O
2,749	18,215	8,048	6,563	56,682	5,006	1,639	0,654	0,779.

Die Zugfestigkeit des reinen mit 16,3% W. angerührten Cementes, der ohne besondere Auswahl aus den nur vom Schwachbrand befreiten Klinkern bereitet worden war, betrug nach 3, 7 u. 28 Tagen, resp. 588, 615 u. 746 Pfund auf den Quadratzoll (engl.) die Festigkeit der Proben aus 1 Cement, 3 Sand u. 5,2% W., resp. 192, 190 und 317 Pfund. Proben von Durchschnittscementen des Handels ergaben bei 1,507 bis 4,778% $CaSO_4$ weit geringere Festigkeiten. Der Cement aus den Sodarückständen bindet langsamer als die Handelscemente; die grofse Festigkeit des Cements ist wohl hauptsächlich auf die feinere Verteilung des Calciumcarbonats im Rohmaterial zurückzuführen. (JSI. **11**. 497—501. Nottingham Sektion [25/5.*].) BODLÄNDER.

Aug. Nugues, *Einfluſs der Salze auf die Krystallisation des Zuckers.* Der in der Melasse festgehaltene Zucker ist mit einer so grofsen Menge fremder Stoffe verunreinigt, dafs er nicht krystallisieren kann. Die jetzt verbreitete Theorie nimmt an, dafs die Salze die Ursache der Nichtkrystallisation des Zuckers sind. Nach VIVIEN und anderen Forschern ist diese Annahme indes falsch, im Gegenteil die Salze schaden der Krystallisation des Zuckers nicht, und eine Lsg. wird fast immer mit der Zeit trotz der Salze allen Zucker ausscheiden lassen. Es stimmt dies mit der Zus. der Melasse überein, in welcher man aufser Salzen und unbekannten Stoffen stets so viel Zucker findet, wie ungefähr der vorhandenen Wassermenge entspricht. Der Zweck der Unters. des Vfs. bestand nun darin, diese Thatsache durch synthetische Verss. zu bestätigen u. ferner den Einfluſs der Salze mit verschiedenen Basen (Kali, Natron, Kalk) festzustellen, sowie endlich diejenigen Basen ausfindig zu machen, welche die Zuckerkrystallisation verhindern oder begünstigen. Die mitgeteilten Tabellen lehren, dafs die Kalksalze der Zuckerkrystallisation am günstigsten sind, und dafs danach die Natron- u. endlich die Kalisalze folgen. (ZRüb. 1892. 448—56. Juni.) SACHSSE.

Karl Huber, *Beitrag zur Destillation.* Der Vf. giebt Berechnungen über die zweckmäfsigte Anlage von Destillierapparaten für Alkohol, Aceton und Ammoniak, die sich wesentlich auf die Tabellen von GRÖNING stützen und berichtet über die Resultate von Apparaten, die nach seinem Verfahren gebaut worden sind. (BÖF. **14**. 35—40.) BODLÄNDER.

C. J. Lintner, *Einige die Beschaffenheit des Bieres beeinflussende Vorgänge bei der Malzbereitung und beim Maischen.* Mehr als durch andere Faktoren wird der Charakter des Bieres durch den Malztypus bedingt. Man unterscheidet drei Haupttypen: das bayerische Malz, das Wiener und das verwandte norddeutsche Malz und das böhmische Malz. Das bayerische Malz besitzt den höchsten Gehalt an Röststoffen und das niedrigste Fermentativvermögen, beim böhmischen Malz ist das Umgekehrte der Fall, und das Wiener, sowie das norddeutsche Malz stehen in der Mitte. Wesentlich fällt bei Erzeugung der Malzsorten die Führung des Darrprozesses, aber auch die vorausgehende Behandlung der Gerste beim Weichen und Keimen ins Gewicht. Es fragt sich nun, woher die Röstprodukte kommen. Das Naheliegende wäre, anzunehmen, dafs die Stoffe, die beim Darren die Röstprodukte liefern, bereits fertig gebildet im Grünmalze vorkommen. Indes sind die Hauptbestandteile des Grünmalzes nicht fähig, bei den üblichen Darrtemperaturen ein kräftiges Röstaroma zu erzeugen, und dieser Befund wird durch die Thatsache bestätigt, dafs ein bei niederer Temperatur möglichst vollkommen ausgetrocknetes Malz, dessen Bestandteile noch so gut wie unverändert sind, selbst bei starkem Erhitzen kein kräftiges Röstaroma mehr giebt. Es müssen also die Stoffe, die das Röstaroma liefern, erst beim Darren selbst

entstehen, und zwar muſs das W. dabei beteiligt sein. Geht man diesen Vorgängen nach, so findet man, daſs dieselben fermentativer Natur sein müssen, ähnlich denen beim Maischprozesse. Jene Malzbestandteile, die hauptsächlich zur Bildung von Röstprodukten führen, sind Stärke und Diastase, woraus Maltose, Isomaltose und Dextrin entstehen. Von diesen ist Isomaltose gegen höhere Temperaturen sehr empfindlich, und man wird daher annehmen müssen, daſs die Röstung derselben wesentlich zur Bildung des Malzaromas beiträgt. Zur Erzielung eines hocharomatischen Malzes sind daher alle Bedingungen zu beachten, die der Entstehung und Röstung der Isomaltose günstig sind. Hierzu gehört mit ein möglichst hoher Diastasegehalt des Grünmalzes, d. h. die möglichst vollkommene Entwickelung des Fermentativvermögens im Malze durch die Behandlung der Gerste beim Weichen und Keimen.

In der Litteratur wird da und dort behauptet, daſs man die Entwickelung des Diastasegehaltes bei der Malzbereitung nicht in der Hand habe. Diese Annahme ist indes unzutreffend. Um den Höhepunkt der Diastaseentwickelung im Keime möglichst zu erreichen, hat man, kurz gesagt, auf langes Gewächs hinzuarbeiten, und deshalb ist bei der bayerischen Malzbereitung nicht umsonst ein langes Gewächs besonders geschätzt. Am meisten wird unter sonst gleichen Bedingungen die Entw. des Blattkeims durch den Wassergehalt der gekeimten Gerste gefördert, also durch den Weichgrad. Starke Weiche ist bekanntlich das Losungswort bei der bayerischen Malzbereitung. Bei der Erzeugung weniger aromatischen Malzes pflegt man in der Regel der Gerste einen geringeren Weichgrad zu geben.

Auch der Rohrzucker kann zur Bildung des Röstaromas beitragen. Derselbe entsteht bei der Keimung und ist im Grünmalze in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten und ist allerdings nicht direkt fähig, bei den üblichen Darrtemperaturen Röstaroma zu geben. Dagegen liefert er unter dem Einflusse von Fermenten Fruchtzucker, dem diese Fähigkeit zukommt. Freilich bleibt der gröſste Teil des Rohrzuckers unverändert und verleiht dem Darrmalz den süſsen Geschmack.

Der Sauerstoff der Luft ist an der Aromabildung des Malzes wohl kaum beteiligt, wohl aber bei der Entstehung der Farbstoffe des Malzes. Daſs die Röstprodukte nicht allein die färbenden Stoffe des Malzes sind, geht schon daraus hervor, daſs einigermaſsen konz. Grünmalzauszüge an der Luft bald eine dunkle, braune Farbe annehmen.

Innerhalb des durch das Malz gegebenen Typus kann die Beschaffenheit des Bieres noch durch das Maischen beeinfluſst wurden. Unter dem Einflusse der Diastase zerfällt die Stärke in Maltose, Isomaltose und Dextrin. Am einfachsten zusammengesetzt sind Maltose und Isomaltose. Die Dextrine sind dagegen komplizierter und durch Hefe nicht vergärbar, weshalb sie einen nie fehlenden Bestandteil des Bieres ausmachen. Unter den Dextrinen ist namentlich das Maltodextrin viel genannt, weil es nach Unterss. englischer Chemiker viel Maltodextrine geben soll, die man mit dem Sammelnamen Amyloine belegte. Durch die Auffindung der Isomaltose muſsten sich indes gegen die Existenz von Maltodextrinen und den ihnen zugeschriebenen Eigenschaften gewichtige Zweifel erheben, denn alle diese Eigenschaften kommen teils der Isomaltose direkt, teils Gemischen von dieser mit Dextrinen zu. Die Existenz der sog. Maltodextrine kann nicht länger behauptet werden. Dadurch erscheint auch der Stärkeumwandlungsprozeſs in einfacherem Lichte. Man hat es nicht mehr mit einer kaum zu übersehenden Anzahl von Spaltungsprodukten zu thun, sondern nur mit Maltose, Isomaltose und vielleicht zwei Dextrinen. Bei dem diastatischen Prozesse zerfällt die gelöste Stärke zunächst in einfachere Atomkomplexe, in Dextrine, von denen einzelne leichter, andere schwieriger in Isomaltose und Maltose weiter gespalten werden. Bei genügender Diastasemenge und günstigen Verhältnissen werden Dextrin und Isomaltose schlieſslich völlig in Maltose übergeführt, unter anderen Bedingungen entstehen diese drei Körper in wechselnden Mengen, und diese

können in der Praxis variiert werden u. werden auch thatsächlich variiert. Während man beim Maischprozesse bisher 48° R. als günstigste Zuckerbildungstemperatur hervorhob, gewinnen nunmehr 55—57° als der Isomaltosebildung günstig erhöhtes Interesse. Die Isomaltose ist besonders ein wichtiger Bestandteil der Würzen von bayerischem Charakter. Da sie langsamer vergoren wird als Maltose, so ist sie das hauptsächlichste Material für die Nachgärung. Bei der bayerischen Bierbereitung kommt schon die Malzbereitung der Erzeugung reichlicher Isomaltosemengen entgegen durch Bereitung eines Malzes von niedrigem Fermentativvermögen. Dann aber ist für diesen Zweck das Dekoktionsverfahren besonders geeignet. Von einem einseitigen theoretischen Standpunkte aus, lediglich mit Rücksicht auf die Stärkeumwandlung betrachtet, erscheint das Dekoktionsverfahren unnötig zeitraubend und unzweckmäfsig. Erwägt man jedoch alle Faktoren, insbesondere den Einfluſs des Kochens der Maische, so muſs man unbedingt zugeben, daſs für die Erzeugung extraktreicher, vollmundiger und haltbarer Biere kaum ein besseres Verf. erdacht werden kann. (ZBr. **15**. 233 bis 235. 24/6. 241—43. 1/7.) SACHSSE.

Holderer, *Die Verwilderung der Hefe.* Durch ungebührliche Vermehrung der Hefezellen entsteht, wie Vf. schon früher betont hat, eine Verschlechterung der Gärung. Die nach HANSEN hergestellte Reinkultur gab nicht nur reinkultivierte Hefe, sondern auch infolge zu intensiver Vermehrung der Hefezellen eine verwilderte Hefe. Wenn so gereinigte Hefe nicht einschlug, so sagte man, sie müsse sich erst in der Brauerei akklimatisieren, d. h. soviel als durch normale Vermehrung in der Praxis sich wieder verbessern. Heute ist es mit der Reinkultur besser geworden, u. man kann die Erfolge nicht mehr in Abrede stellen. Der Hopfen wirkt hemmend auf die Hefevermehrung, und darum verhindert er die Verwilderung in der Praxis, eine starke Hopfengabe im Sommer ist ein altes gutes Regenerierungsmittel, das die Attenuation und die Alkoholbildung wenig oder gar nicht beeinträchtigt. Wir haben also im Hopfen und der Kohlensäure und wahrscheinlich auch in gewissen Röstprodukten die besten Mittel, um ein Verwildern der Hefe zu vermindern, besonders im Sommer, wo die Würze so wie so sehr oft zu stark bei warmer Temperatur oxydiert wird, was eine groſse Hefevermehrung bei der Hauptgärung und dadurch eine Verwilderung der Hefe herbeiführen kann. (WBr. **9**. 774—75. 1/7.) SACHSSE.

J. A. Nettleton, *Essigfabrikation.* Der Vf. diskutiert eingehend die verschiedenen Methoden der Einmaischung, Vergärung und Säuerung für die Essigfabrikation. (JSI. **11**. 487—91. London Sektion. [30/5.*].) BODLÄNDER.

J. Arthur Wilson, *Türkischrotöl. II.* (Vergl. **91**. I. 515.) Türkischrotöl wird auſser mit W. häufig mit Fettsäuren aus billigeren Ölen namentlich aus Baumwollsamenöl verfälscht. Zur Erkennung von Verfälschungen dient die Bestimmung von D., der Verseifungszahl, dem E. der Fettsäuren, der Jodzahl und der Acetylzahl. Keine einzelne von diesen Bestimmungen giebt aber einen sicheren Anhalt für die Beurteilung der Reinheit des Öls, sondern ein solcher kann nur aus der Gesamtheit der Proben gewonnen werden. Die Fettsäuren scheidet man aus dem Öl durch einstündiges Erhitzen mit alkohol. Kalilauge auf dem Wasserbade und Zers. der Seife durch H_2SO_4 ab. D. der Fettsäuren aus reinem Ricinusöl variiert je nach der Menge der bei der Bereitung angewandten H_2SO_4, aber weniger als D. der Fettsäuren aus Olivenöl oder Baumwollsamenöl. D^{98}. der Säuren aus Ricinusöl ist 0,892, der Säuren aus Olivenöl 0,851, der Säuren aus Baumwollsamenöl 0,872. Die Fettsäuren von reinem Türkischrotöl bilden bei 15,5° gar keinen Absatz, die aus den beiden anderen Ölen einen ziemlich groſsen. F. der Säuren aus Baumwollsamenöl ist 44°, der aus Olivenöl 40°. Die Jodzahl ist sehr veränderlich, je nach der Behandlung der Öle bei der Fabrikation u. ihrem Alter. Auch die Verbindungszahlen variieren und liegen einander sehr nahe; sie betragen bei Ricinusölsäure 180—184 mg KHO

für 1 g Fettsäure, bei Olivenölsäure 173—176 und bei Baumwollölsäure 171—175. Die besten Resultate giebt die nach BENEDIKT ausgeführte Best. der Acetylzahl. Die reinen Säuren haben die Acetylzahlen I, die durch die Operationen bei Fabrikation

	Ricinusöl	Baumwollsamenöl	Olivenöl
I.	155	21	36
II.	138,7—143,4	53,0	106,3

des Türkischrotöls veränderten Säuren dagegen die Acetylzahlen II. Die Bestimmung der Jodzahl und von E. und F. der Säuren vor und nach der Acetylierung liefert eine Kontrolle der Bestimmung der Acetylzahl. (JSI. **11**. 495—96. Manchester Sektion. [31/5.*].) BODLÄNDER.

George E. Davis, *Einige fernere Bemerkungen über Sticktoff im Kohlengas.* NEW hatte (**92**. II. 84) im Leuchtgas von Salford 15% Stickstoff gefunden; wenn dieser Stickstoff von eingepumpter Luft herrührt, so muſs neben ihm noch Sauerstoff vorhanden sein, da nur ein Teil des letzteren zur Zers. von H_2S verbraucht wird. In der That fand Vf. in dem während der Nacht produzierten Leuchtgase bei 15,6 Kerzen Leuchtkraft 1,1% Sauerstoff und in dem Tagesleuchtgase bei 13,6 Kerzen 2,1% Sauerstoff und 13,9% Stickstoff. Daſs das Leuchtgas eine ungebührliche Menge Luft enthielt, und zwar das am Tage gelieferte mehr als das Nachtgas, wird also auch durch diese Versuche bestätigt. (JSI. **11**. 496—97. Manchester Sektion. [31/5.*].) BODLÄNDER.

B. H. Thwaite, *Mitteilungen über Brennstoffe und Bestimmung von deren Heizwerten.* Der Vf. macht auf die Wichtigkeit einer genauen Kontrolle der Ausnutzung der in den Betrieb eingeführten Brennstoffe aufmerksam und empfiehlt zur Ausführung dieser Kontrolle kalorimetrische Unterss., für welche geeignete Apparate angegeben werden Ausführlich beschrieben wird das Kalorimeter von THOMSON und das durch MAHLER vereinfachte BERTHELOT'sche Calorimeter. Zur Bestimmung der Flammentemperatur dient das optische Pyrometer von CORNU-LE CHATELIER, bei welchem mittels eines Spiegels, der um 45° gegen die Axe des Beobachtungsrohres geneigt ist, das Licht einer Lampenflamme mit dem Lichte, das von dem zu untersuchenden Gegenstand ausgestrahlt wird, verglichen wird. Ein verstellbares Diaphragma wird durch eine Schraube so eingestellt, daſs das Bild des Lichtscheins des zu beobachtenden Ofeninnern oder leuchtenden Körpers demjenigen der Flamme für das Auge gleich hell erscheint; die Gröſse der Einstellung des Diaphragmas wird an der Feinstellschraube direkt in Graden Celsius abgelesen. Eine Reihe von Temperaturbestimmungen, die mit diesem Pyrometer an Bessemerbirnen, Martinöfen, Hochöfen u. Ziegelringöfen angestellt worden sind, wird mitgeteilt. (Iron and Steel Inst. London. Mai-Meeting 1892; St. **12**. 601—5.) BODLÄNDER.

Carl Otto Weber, *Über Öl- und Eisenflecken in Baumwollzeug.* Ölflecken können ziemlich leicht aus Geweben entfernt werden, wenn sie von vegetabilischen oder animalischen Ölen herrühren; schwieriger gelingt die Entfernung bei Mineralölflecken. Indessen schaden die Flecke meist wenig, da sie nicht hervortreten; wenn aber ein Stoff, der nur eine Spur eines Ölfleckes hat, mit einem eisenhaltigen Beizmittel behandelt wird, so treten die gemischten Öl-Eisenflecken sehr scharf hervor und können nur schwierig entfernt werden. Oxalsäure, schweflige Säure oder eine Lsg. von Zinnoxalat in HCl sind ohne Wirkung; dagegen gelingt die Entfernung der Flecke, wenn man die Stücke in eine h. Lsg. von einem Teil Glycerin u. einem Teil weicher Seife in 3 Tln. W. eintaucht, auspreſst, 20 Stunden liegen läſst u. dann wäscht. Der Erfolg dieses Verfahrens beruht darauf, daſs eine Lsg. von Seife in Glycerin alle Arten Öle leicht l. und daſs durch eine alkal. Glycerinlsg. Eisenoxyd leicht in Lsg. gebracht wird. (JSI **11**. 495. Manchester Sektion. [31/5.*].) BODL.

Patente.

A. Erouard, Bonn, *Konzentration von Salpetersäure und zur Gewinnung hochgradiger Salpetersäure aus den bei der Nitrierung organischer Substanzen abfallenden Mischsäuren.* Niedriggradige Salpetersäure wird behufs Wasserentziehung mit konz. Schwefelsäure oder ebensolcher Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlauge versetzt u. durch ein erhitztes Kochgefäfs im Zickzackwege hindurch geführt, wobei die Salpetersäure abdestilliert. Die bei der Nitrierung organischer Substanzen abfallenden Mischsäuren können auf gleiche Weise verarbeitet werden. (Pbl. **13**. 523. DRP. 62 714. 29/9. 91.)

E. Fleischer, Wiesbaden, *Darstellung von Alkalialuminat.* Es ist wiederholt versucht worden, Natronaluminat durch Zusammenschmelzen von Bauxit u. schwefelsaurem Natron (an Stelle der dafür gebräuchlichen Soda) unter Zusatz von Kohle zu gewinnen. Der stets vorhandene, meist sogar beträchtliche Eisengehalt des Bauxits bot jedoch — durch Entstehung stark schwefelhaltiger und von aufgelöstem Schwefeleisen tiefschwarz gefärbter Laugen — so grofse Schwierigkeiten, dafs die Aufschliefsung des Bauxits mit schwefelsauren Alkalien (an Stelle von kohlensauren) allgemein für technisch unbrauchbar gilt und daher auch nirgends angewendet wird. Vorliegende Erfindung beseitigt nun die bisher sich entgegenstellenden Schwierigkeiten auf folgende Weise. Zu dem Gemisch von thonerdehaltigen Stoffen, schwefelsauren Alkalien und Kohle setzt man noch Eisen und Kalk (Eisenoxyde, Kreide, Kalkstein) hinzu. Der Eisen- und Kalkgehalt der Masse wird so bemessen, dafs der vorhandene Schwefel hauptsächlich an Eisen gebunden wird, von Kalk aber aufser der für die Bindung der Kieselsäure nötigen Menge noch ein Überschufs besteht, der dazu bestimmt ist, die Bildung löslicher Verbindungen von Schwefeleisen mit den Alkalien zu verhindern. (Pbl. **13**. 523. DRP. 62 265. 26/3. 91.)

L. A. Pelatan, Paris, *Fällung, bezw. Cementation von Kupfer.* Zum Niederschlagen von Kupfer in metallischem Zustande, event. gemengt mit Schwefelkupfer, aus Lagg., welche das Kupfer als Sulfat oder als Chlorverbindung enthalten, wird an Stelle von metallischem Eisen Kupferstein benutzt, welcher Eisen, event. auch andere Verunreinigungen enthält. Auch sollen analog dem Kupferstein zusammengesetzte Mineralien verwendet werden können. (Pbl. **13**. 457. DRP. 62 449. 16/10. 91.)

J. W. Langley, Edgewoodville, Allegheny-County, Penns., V. St. A., *Darstellung von Aluminium-Titanlegierungen.* In ein Bad geschmolzener Fluoride von Natrium und Aluminium wird ein Salz oder Oxyd des Titans gebracht; dann wird tüchtig gemischt und hierauf, sobald die Masse in flüssigem Zustande sich befindet, Aluminium eingeführt. Das Oxyd oder Salz des Titans soll nun seinen Sauerstoff, bezw. sein Säureradikal an einen Teil des zugefügten Aluminiums abgeben, während das freigewordene Titan sich mit dem unverändert gebliebenen Aluminium legiert. Soll eine Legierung von Aluminium, Titan und Chrom erzeugt werden, so wird dem oben genannten Bade geschmolzener Fluoride vor Einführung des Aluminiums Chromoxyd zugesetzt. (Pbl. **13**. 457. DRP. 62 460. 28/4. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines Farbstoffes aus Alizarinbordeaux.* Unterwirft man Alizarinbordeaux in 20 Tln. konz. Schwefelsäure gel., der Einw. von Oxydationsmitteln, wie Braunstein oder Arsensäure, so findet unter Erwärmung eine Rk. statt, und man erhält einen neuen Farbstoff, der auf Beizen violette bis grünstichig blaue Nüancen erzeugt, die von denen des Alizarinbordeaux total verschieden sind.

Dieses „Alizarincyanin" krystallisiert aus Eisessig in langen, dunklen Nadeln mit grünem Reflex; die Lsg. ist gelbrot mit moosgrüner Fluoreszenz; aus der alkoh. etwas blaueren Lsg. krystallisiert die Verb. in schwarzbraunen Nadeln. Die Lsg. in Alkali ist rötlichblau, in konz. Schwefelsäure rein blau gefärbt. Seiner Zus. nach ist dieses Oxydationsprod. ein weiter hydroxyliertes Alizarinbordeaux. (Pbl. **13**. 453. DRP. 62 018. 12/6. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe.* In derselben Weise, wie die bei der Alizarin-

bordeauxdarstellung auftretenden Zwischenprodukte durch Ammoniak in neue Farbstoffe übergeführt werden können, gelingt es auch, die in der Patentschrift Nr. 62 505 beschriebenen, bei der Darst. der Alizarincyanine durch Oxydation der Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lsg. mittels Braunstein etc. auftretenden Zwischenprodd. durch Behandlung mit Ammoniak in neue Farbstoffe umzuwandeln, welche vorgebeizte Wolle in bedeutend blaueren, bezw. grüneren Tönen anfärben, als die Ausgangsprodukte oder die Cyanine selbst.

Zur Darst. wird das Zwischenprod. einfach in 20%ig. Ammoniak gel. u. aus der filtrierten Lsg. der Farbstoff mit Säuren gefällt. (Pbl. **13**. 453. DRP. 62 019. 14/9. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darst. von Farbstoffen aus den Analogen des Alizarinbordeaux.* Durch Oxydation der im Patent Nr. 60 855 beschriebenen Bordeaux aus Flavo- und Anthrapurpurin nach dem Verf. des Hauptpatentes entstehen Alizarincyanine, welche sich von den entsprechenden Bordeaux durch die grünblauen Töne unterscheiden, welche sie auf Chrombeizen erzeugen. Ihre Lsgg. in Natronlauge und Schwefelsäure sind blau gefärbt, die letzteren zeigen die charakteristische, starke, rote Fluoreszenz.

Auch hier läfst sich bei der Oxydation mit Braunstein oder Arsensäure in konz. Schwefelsäure das Auftreten von Zwischenprodukten konstatieren, wenn die Reaktionstemperatur 30° nicht übersteigt. (Pbl. **13**. 453. DRP. 62 504. 26/7. 90. — I. Zus. Pat. zu 62 018. 12/6. 90. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux und seinen Analogen.* Die in den Patenten Nr. 62 018 und 62 504 beschriebensn „Cyanine" lassen sich durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure u. dgl. leicht in Sulfosäuren überführen. Dieselben sind wegen ihrer Wasserlöslichkeit besonders als Wollfarbstoffe von grofsem Wert. Auch die bei der Oxydation der Bordeaux zu den Cyaninen auftretenden sogen. Zwischenprodd. haben sich als wertvolle Farbstoffe erwiesen, da sie direkt zum Färben und Drucken verwendet werden können. Da dieselben sich bei höherer Temperatur zersetzen, darf bei ihrer Herstellung die Reaktion 40° nicht übersteigen. Die Zwischenprodukte besitzen nicht die für Cyanine charakteristische rote Fluoreszenz in schwefelsaurer Lösung. Dieselben erzeugen auf Thonerdebeizen violette, auf Chrombeize blaue Töne.

Durch Kochen der wss. Lsg. für sich oder unter Zusatz von Säure findet leicht die Umwandlung der Zwischenprodukte in die Cyanine statt. (Pbl. **13**. 453. DRP. 62 505. 14/9. 90. — II. Zus. Pat. zu 62 018. 12/6. 90.; vgl. vorstehend und daselbst I. Zus. 62 504.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Alizarincyanin.* Durch Oxydation mit Braunstein oder Arsensäure in konz. Schwefelsäure nach dem Verf. des Hauptpatents wird auch das Purpurinbordeaux des Patentes Nr. 60 855 in ein Cyanin übergeführt. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem vom Alizarin abstammenden. (Pbl. **13**. 453. DRP. 62 506. 5/10. 90. — III. Zus. Pat. zu 62 018. 12/6. 90.; vgl. vorstehend u. daselbst II. Zus. 62 505.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Sulfosäuren roter basischer Naphtalinfarbstoffe.* Beim Verschmelzen des im Patent Nr. 56 843 beschriebenen gelbroten Farbstoffes mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin, resp. m-Xylidin und salzsaurem m-Xylidin entstehen Sulfosäuren roter, basischer Naphtalinfarbstoffe, welche als die Homologen der im Hauptpatent Nr. 58 197 beschriebenen, beim Schmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin entstehenden Sulfosäuren A, B, C anzusehen sind. Dieselben werden als Sulfosäuren oTA, oTB, oTC, resp. mXA, mXB, mXC bezeichnet. Die Darst. derselben erfolgt in analoger Weise, wie im Hauptpatent für die Sulfosäuren A, B, C beschrieben; sie unterscheiden sich von denen des Hauptpatents durch einen wesentlich gelberen Ton, zeigen jedoch im übrigen dieselben vorzüglichen Färbeeigenschaften. (Pbl. **13**. 491. DRP. 62 191. 29/10. 90. — I. Zus. Pat. zu 58 197. 5./10. 90.; C. **91**. II. 904.)

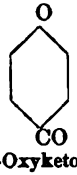
Schlufs der Redaktion: den 9. August 1892.

Chemisches Central-Blatt.

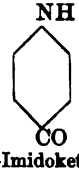
1892 Band II. **Nr. 9.** **31. August.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

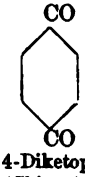
Henry E. Armstrong, *Beiträge zu einem internationalen System der Nomenklatur. Die Nomenklatur der ringförmigen Verbindungen.* Der Vf. berichtet über die Verhandlungen des Genfer Kongresses (**92.** II. 1—16) und erläutert die Motive einiger von den gemachten Vorschlägen. Betreffs der Nomenklatur der ringförmigen Verbb. schlägt der Vf. in Ausführung des ihm von dem Kongreſs gestellten Auftrages vor, den Ausdruck „*Phen*“ (oder Phene) für alle ungesättigten, und „*Phan*“ (oder Phane) für alle gesättigten, ringförmigen Verbb. zu gebrauchen, während ein Präfix die Anzahl der den Kern bildenden Atome angiebt. Beim *Hexaphen (Benzol)* würde das Präfix wegfallen können. Namen wie Furfuran, Thiophen, Pyrol und Indol wären zu ersetzen durch Oxy-, Thio-, Azo- und Phenazopentaphen. Fernere Beispiele der neuen Nomenklatur sind:



1 : 4-Oxyketophen (Pyron)

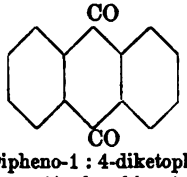


1 : 4-Imidoketophen (Pyridon)

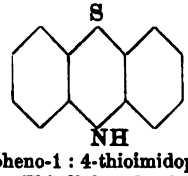


1 : 4-Diketophen (Chinon)

1 : 4-Diazophen Aldin)

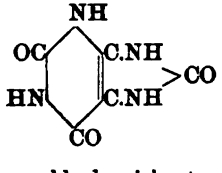


Dipheno-1 : 4-diketophen (Anthrachinon)



Dipheno-1 : 4-thioimidophen (Thiodiphenylamin)

Trimethylen würde Triphan genannt werden, während Hexaphan oder Phan der Name des Hexamethylens wäre. Die *Laktone*, *Imine* und *Betaine*, sämtlich ringförmige Verbb., würden nach demselben Prinzip bezeichnet werden unter Wegfall der von dem Kongreſs gemachten Vorschläge; so würden Äthenimin $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH$ *Imidotriphan*, das Lakton $\begin{matrix}O\text{———}CO\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}$ *1 : 2-Oxyketopentaphan*, das Betain $\begin{matrix}(CH_2)_3N\text{—}O\\H_2C\text{—}C\end{matrix}$ *Trimethazonoxyketotetraphan* und die Harnsäure bei Adoptierung der nebenstehenden Formel von Medicus *Diimidodiketophenodiimidoketopentaphen* genannt werden.



In der Diskussion sprachen sich Meldola, Friswell, Groves und Page für Beibehaltung der Vulgärnamen aus. Friswell machte besonders darauf aufmerksam, daſs die Bezeichnung „Azo“ für ein Ringstickstoffatom zu Verwechslung mit den jetzt als Azoverbb. bezeichneten Körpern Anlaſs geben könnte. Frankland glaubt, daſs

für Register statt Namen Formeln angewandt werden könnten. CRUM-BROWN macht auf die Verwirrung aufmerksam, die daraus entspringen wird, daſs die angenommene Konstitution eines Körpers sich nachträglich als falsch erweist; dann wird der Körper einen neuen Namen erhalten, der alte Name wird aber einer anderen Verb. zugeschrieben werden müssen, die wirklich die entsprechende Konstitution besitzt. — Um die englische Aussprache der Endigungen möglichst der kontinentalen anzunähern, sei es zweckmäſsig, das Schluſs-e in -ane, -ene, -ine fallen zu lassen. (LChS. [16/6.*]; ChN. **66**. 31—33.) BODLÄNDER.

Thomas Ewan, *Absorptionsspektra einiger Kupfersalze in wässeriger Lösung.* Das Hauptaugenmerk wurde auf die Änderung der Absorption mit der Konzentration der Lsgg. gerichtet u. dementsprechend immer die Absorption zweier Lsgg. desselben Salzes mit einander verglichen, deren Schichtdicken der Konz. umgekehrt proportional waren; das Licht passierte also in beiden Fällen gleichviel Moleküle. Auf die Absorption von $CuSO_4$ und $Cu(NO_3)_2$ ist der Gehalt der Lsg. ohne groſsen Einfluſs; $CuCl_2$ besitzt zwei Absorptionsbanden, deren eine, im roten Ende des Spektrums befindlich, von der Konz. unabhängig ist, und deren zweite, im Violett liegend, mit zunehmender Verd. stark abnimmt; die Veränderungen, welche Verd. der Lsgg. erzeugt, liegen sämtlich in dem Sinne, daſs mit abnehmender Konz. die Spektra der drei unters. Salze einander immer ähnlicher werden, und es wurde dieser Satz durch photometrische Messungen der Absorptionsspektra noch schärfer bestätigt.

Zur Erklärung dieser Beobachtung sind die Annahmen von Molekularaggregaten, Hydraten oder hydrolytischer Dissociation der Lsgg. unzureichend; nur die Hypothese von der elektrolytischen Dissociation ist mit der Erfahrung in qualitativer und quantitativer Übereinstimmung. (Vergl. auch **92**. II. 23.) (PMg. [5.] **33**. 317—42.) NERNST.

O. Lehmann, *Über Kondensations- und Verdampfungshöfe.* Die Bemerkung enthält einige Citate aus der „Molekularphysik" des Vfs., welche die Notiz BEYERINK's (**92**. II. 874) betreffen. (ZP. **9**. 671—72.) NERNST.

R. v. Sonnenthal, *Über Dissociation in verdünnten Tartratlösungen.* Mit Hilfe eines sehr empfindlichen Polaristrobometers wurde der Einfluſs, welchen die Konz. auf das spezifische Drehungsvermögen der Tartrate ausübt, bis zu groſsen Verdd. messend verfolgt. Anfänglich nimmt das Drehungsvermögen mit der Konz. ab, beginnt aber bei weiterer Verd. wieder zu steigen, und es zeigte sich bei sehr schwachen Lsgg. die auffallende Erscheinung, daſs die Drehung sich mit der Zeit ändert. Unters. man nämlich eine schwache, frisch bereitete Lsg., so besitzt sie zwar an sich schon eine stärkere spez. Drehung als eine Lsg. von etwas gröſserer Konz.; aber je länger man die Lsg. stehen läſst, um so gröſser wird die Drehung, bis sie einen gewissen Grenzzustand erreicht.

Zur Unters. gelangten die neutralen u. die sauren Tartrate von K, Na, Li, NH_4, die übereinstimmend obiges Verhalten zeigten. Zur Erklärung desselben und insbesondere des Umstandes, daſs die Drehung sich mit der Zeit ändert, nimmt Vf. eine Dissociationserscheinung an, über deren Wesen jedoch nichts Näheres gesagt wird; für diese Annahme sollen die Thatsachen sprechen, daſs für die Geschwindigkeit, mit der sie vor sich geht, die Wasserlöslichkeit maſsgebend ist, u. daſs die hypothetische Dissociation mit dem Atomgewicht des positiven Radikals zunimmt. (ZP. **9**. 656 bis 668. 5/7. Czernowitz.) NERNST.

W. Meyerhoffer, *Zur Kenntnis der Umwandlungsintervalle.* Die Notiz enthält einige nachträgliche Bemerkungen zur Arbeit des Vfs. (**90**. I. 817), sowie zu denen SCHREINEMAKER's (**92**. I. 772) und TREVOR's (**91**. II. 102). (ZP. **9**. 641—48. 5/7. Wien.) NERNST.

Spencer Umfreville Pickering, *Das kryoskopische Verhalten schwacher Lsgg.* Es werden Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung mitgeteilt, welche Lsgg. von Naphtalin und A. in Bzl. aufweisen (vergl. **92.** I. 807 und 876). Folgende Tabelle enthält einen Auszug:

Naphtalin. Mol. auf 100 Mol. Bzl.	Molekular-depression.	*Alkohol.* Mol. auf 100 Mol. Bzl.	Molekular-depression.
0,01	0,67	0,5	0,744
0,05	0,748	0,5	0,633
1,0	0,658	2,0	0,481
2,5	0,647	8,0	0,253

(B. **25**. 2012—17. 11/7.) NERNST.

A. Miolati, *Über Schmelzpunkte von Gemengen.* Es wurde der Gefrierpunkt von Gemischen aus Naphtalin (F. 80°) mit einem Körper von ungefähr gleichem F. (Phenanthren 96°), mit einem von viel niedrigerem F. (Diphenylmethan 25,6°) und schliefslich mit einem von viel höherem F. (Anthracen 213°) in seiner Abhängigkeit von der Zus. messend verfolgt. In allen drei Fällen liefs sich, wie aus den Gesetzen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung zu erwarten war, eine Mischung herstellen, deren F. unter denen der beiden Komponenten liegt; das Minimum liegt ungefähr in der Mitte, d. h. bei einer Mischung von gleichviel Molekülen beider Stoffe, wenn sie etwa gleichen F., und es rückt nahe an den F. des niedriger schmelzenden Bestandteils heran, wenn sie sehr verschiedenen F. besitzen. (ZP. **9**. 649—55. 5/7. Tübingen.) NERNST.

Philippe A. Guye, *Kritischer Koeffizient u. Bestimmung des Molekulargewichts beim kritischen Punkt.* Die Arbeit bildet die weitere Ausführung der **91**. II. 411 referierten vorläufigen Notiz. Zu den bereits mitgeteilten Beispielen für die nach der Formel:

$$d = 1146 \frac{T\delta}{\pi(1070 + T)}$$

(δ die kritische D., π kritischer Druck, T kritische Temperatur) berechnete, auf 0° u. normalen Druck reduzierte Dichte d (Luft = 1) kommen folgende neue hinzu:

Substanz.	d	$\frac{M}{28,87}$	Substanz.	d	$\frac{M}{28,87}$
Stickstoffoxydul . . .	1,4	1,5	Propylacetat	3,2	3,5
Methyläthyläther . . .	2,2	2,1	Isobutylacetat	3,5	4,0
Äthylenchlorid . . .	3,2	3,4	Methylpropionat . . .	2,8	3,0
Äthylformiat	2,4	2,6	Äthylpropionat	3,1	3,5
Propylformiat	2,7	3,0	Methylbutyrat	3,8	3,5
Isobutylformiat . . .	2,9	3,5	Äthylbutyrat	3,6	4,0
Methylacetat	2,5	2,6	Äthylisobutyrat . . .	3,6	4,0
Äthylacetat	2,8	3,0	Methylvaleriat	3,5	4,0
			Benzol	2,9	2,7
			Fluorbenzol	3,6	3,3
			Schwefelkohlenstoff . .	2,0	2,7

Man kann die obige Formel, die, wie die angenäherte Übereinstimmung von d und $\frac{M}{28,87}$ beweist, zur Bestimmung des Molekulargewichts M brauchbar ist, zur Entscheidung der Frage benutzen, ob man beim kritischen Punkte ein Gemisch oder eine Verb. zweier Stoffe vor sich hat. Der Versuch, das Molekulargewicht

von W. in dieser Weise zu bestimmen, liefert wegen der Unsicherhei der kritischen Daten dieses Stoffes keine sicheren Zahlen; Methylalkohol scheint beim kritischen Punkte bimolekular zu sein. (AGen. [3.] **27**. 605—22. Juni. Paris.) NERNST.

C. Chabrié, *Durchgang gelöster Substanzen durch Mineralfilter und Kapillarröhren.* Vf. hat bei einer früheren Arbeit (**92**. I. 172) gefunden, daſs durch Mineralfilter gelöste Substanzen mit groſsem Molekulargewichte viel langsamer hindurchgehen als solche mit kleinerem Molekulargewicht (Eiweiſs langsamer als Harnstoff etc.). Er hat nun untersucht, was geschieht, wenn man die Lgg. einfach durch sehr feine Kapillarröhren hindurch gehen läſst. Hängt der verhältnismäſsig langsame Durchgang des Albumins durch Kapillarräume wirklich von der absoluten Gröſse seines Moleküls ab, so muſs man bei dem Durchgange einer Eiweiſslösung durch eine feine Röhre zunächst eine weniger albuminreiche Lsg. im Filtrat u. eine Konzentration der ursprünglichen Lsg. an Albumin erhalten, später wird die so konzentrierte Lsg. hindurchgehen, oder es findet überhaupt Stillstand statt. Das letzte Resultat beobachtet man bei der Filtration von Serum durch Mineralfilter, es kommt dabei ein Punkt, wo das Blut nicht mehr filtriert. Verss. mit eiweiſshaltigen Harnen oder mit künstlichen Eiweiſslsgg. bestätigten, daſs die ersten Filtrate relativ eiweiſsärmer sind als die nicht filtrierende Fl. (Cr. **115**. 57—60. [4/7.*].) SACHSSE.

Spencer Umfreville Pickering, *Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen V.* (Forts. zu **92**. II. 24.) Es wurden die Gefrierpunkte von Lgg. von *Alkohol* und von *Naphtalin* in Bzl. bestimmt, und die Ergebnisse der letzteren Versuchsreihe werden ausführlich mitgeteilt. Einen Auszug aus beiden Versuchsreihen giebt die Tabelle:

Naphtalin			Alkohol		
Mol. auf 100 Mol. C_6H_6	Depression	Mol.-Depression	Mol. auf 100 Mol. C_6H_6	Depression	Mol.-Depression
0,01	0,0067°	0,67°	0,05	0,0372°	0,744°
0,02	0,0137	0,685	0,1	0,0712	0,712
0,03	0,0213	0,710	0,2	0,1381	0,691
0,05	0,0374	0,748	0,5	0,3164	0,6328
0,1	0,0712	0,712	1.0	0,5767	0,5767
0,5	0,3299	0,6598	2,0	0,9612	0,4806
1,0	0,6583	0,6583	4,0	1,4268	0,3567
1,5	0,9818	0,6545	6,0	1,7668	0,2947
2,0	1,3051	0,6526	8,0	2,0247	0,2531
2,5	1,6180	0,6472			

Beim Naphtalin giebt eine Dreikurvenzeichnung mit Kniken bei 0,09 und 2,4% Resultate, in denen die Abweichungen der einzelnen Werte die Höhe des Versuchsfehlers nicht überschreiten, während bei einer Einkurvenzeichnung die Abweichungen den 14—32,5 fachen Wert des Versuchsfehlers erreichen. Beim Alkohol besitzt eine Zweikurvenzeichnung mit einem Krümmungswechsel bei 1,55 Molekülen einen Gesamtfehler, der mit dem experimentell festgestellten Versuchsfehler genau übereinstimmt. (B. **25**. 2012—17. 11/6.) BODLÄNDER.

de Forcrand, *Thermische Untersuchungen über die Natriumpyrogallole.*

$C_{12}H_6O_6$ fest + Na fest = HGas + $C_{12}H_5NaO_6$ fest . . . . +41,34 Cal.
$C_{12}H_5NaO_6$ fest + Na fest = HGas + $C_{12}H_4Na_2O_6$ fest . . . +39,09 „
$C_{12}H_4Na_2O_6$ fest + Na fest = HGas + $C_{12}H_3Na_3O_6$ fest . . . +35,66 „
$C_{12}H_6O_6$ fest + Na_2 fest = H_2Gas + $C_{12}H_2Na_2O_6$ fest . . . +116,09 „

Die Werte nehmen also regelmäſsig ab. Die Differenzen sind +2,25 u. + 3,43. Der Wert 39,09 ist genau der des Phenols +39,10. (Cr. **115**. 46—48. [4/7.*].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

H. L. Wells und **H. L. Wheeler**, *Über Pentahaloide der Alkalimetalle. Mit krystallographischen Notizen von* **S. L. Penfield**. *Mit 7 Figg.* (Vgl. **92**. I. 272. und II. 151.) 1. CsJ_5 wird in meſsbaren Krystallen erhalten, wenn CsJ_8 u. J im Überschuſs in A. gelöst wird. Die Analysen ergaben 15,20—20,96% Cs (die Formel erfordert 17,32 Cs). Die Krystalle sind triklin mit 0,9890 : 1 : 0,42765; bc = 96° 56′; ac = 89° 55,5′; ab = 90° 21,5′. — 2. $CsBr_5$ entsteht als eine wenig konstante M., wenn man eine Lsg. von Cäsiumbromid in Brom unter 0° verdunsten läſst; Krystalle wurden nicht beobachtet. — 3. $CsCl.Cl_2J$ in blaſsorange farbenen Krystallen bildet sich durch Auflösen von 40 g Cäsiumchlorid und 30 g Jod in 600 ccm W. und 200 ccm HCl. Die Analyse ergab: 32,44% Cs (ber. 33,09), 34,79% Cl (ber. 35,32) u. 31,11% J (ber. 31,59). Die Substanz ist monoklin mit 0,9425 : 1 : 0,4277; ac = 86° 20′. — 4. $RbCl.Cl_2J$ entsteht, wenn man einer Lsg. von 40 g J und 38 g Rubidiumchlorid Chlor im Überschuſs zusetzt. Die Analyse lieferte 23,63 bis 24,12% Rb (ber. 24,11); 39,00% Cl (ber. 40,05) und 35,31% J (ber. 35,83); monoklin mit 1,1390 : 1 : 1,975; ac = 67° 6,5′. Es ist auffallend, daſs die beiden chemisch so ähnlichen Cäsium- und Rubidiumverbb. keinerlei isomorphen Bezug zeigen; auch aus den vermischten Lsgg. krystallisieren beide Salze getrennt aus, ohne daſs etwa eine Mittelform entstanden wäre. — 5. $KCl.Cl_2J$; dieser schon Filhol dargestellte Körper wurde zu krystallographischen Zwecken wiederholt dargestellt. Die Analyse ergab: 11,98% K (ber. 12,66); 45,31% Cl (ber. 46,10) und 42,50% J (ber. 41,23); die Messungen führen zu einem monoklinen Systeme mit 0,9268 : 1 : 0,447 25; ac = 84° 18′. — 6. $NaCl.Cl_2J.2H_2O$; Natriumchlorid, J und Cl im Überschuſs mit wenig W. ergeben leicht zersetzliche Krystalle von der Zus.: 7,17% Na (ber. 7,01); 42,92% Cl (ber. 43,29); 38,23% J (ber. 38,71) und 12,84% H_2O (ber. 10,97); Krystalle rhombisch mit 0,6745 : 1 : 0,5263. — 7. $LiCl.Cl_2J.4H_2O$; der Körper wurde in nicht meſsbaren Krystallnadeln erhalten, wenn man einer Lsg. von 20 g LiCl in verd. HCl 60 g J und Cl im Überschuſs zuführte. Die Analyse ergab: 2,03—2,16% Li (ber. 2,01); 39,94—39,96% Cl (ber. 40,80); 36,77—37,54% J (ber. 36,49) u. 20,93% H_2O (ber. 20,68). (Sil. [3.] **44**. 42—49. 1/7. [April] New-Haven. Sheffield Scient. School.) Nies.

Prud'homme, *Über das Natriumsuperoxyd und seine Anwendung in der Bleicherei.* Na_2O_2 und K_2O_2 sind 1810 zuerst von Gay-Lussac und Thénard dargestellt, aber erst 1862 von Vernon Harcourt genauer studiert worden. Letzterer erhielt die Superoxyde durch Erhitzen der Metalle bei Ggw. von überschüssigem O in einem Silbertiegel. Carrington Bolton erhielt 1886 die Superoxyde, wenn er die Metalle in schm. KNO_3 oder $NaNO_3$ eintropfen lieſs. Unter lebhafter Feuererscheinung färbt sich die M. rot oder gelb, um beim Erkalten gelb oder farblos zu werden, je nachdem man K oder Na oxydiert. Fairley endlich stellte 1876 kryst. Na_2O_2 der Formel $Na_2O_2.H_2O$ dar, indem er H_2O_2 zu 20%iger NaOH-Lsg. setzte und dann mit A. fällte. De Haën in List bei Hannover (DRP. 3. 2. 1892) bringt jetzt zum Preise von 4 M pro kg Na_2O_2 in den Handel, das wahrscheinlich aus Na hergestellt wird, da es geringe Mengen Na einschlieſst, die beim Zusammenbringen mit W. eine leichte Explosion bewirken. — Na_2O_2 l. sich in W. unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und Abgabe von O. Es ist äuſserst hygroskopisch und nimmt beim Stehen an der Luft in 24 Stunden schon 20% an Gewicht zu. Im trockenen Zustande bietet es wenig Gefahren: man kann es unbedenklich mit Anilin oder Benzin erhitzen; giebt man aber zu der Mischung W., so flammt die M. auf, eventuell unter heftiger Explosion. Das Na_2O_2 von De Haën enthält 20% aktiven O, was der Zus. Na_2O_2

(20,51% aktivem O) entspricht, während BaO_2 nur 8% und H_2O_2 in der Regel nur 1,5% disponiblen O enthält. Es l. sich unverändert in verd. Säuren, d. h. unter Bildung von H_2O_2. Cellulose wird schon von einer 15%igen Lsg. in der Wärme stark angegriffen und färbt sich nach dem Auswaschen und Ansäuern mit Methylenblau dunkelblau. Wegen seiner Alkalinität ist Na_2O_2 nicht direkt zum Bleichen von animalischen Textilfasern geeignet. De Haën schlägt vor, Na_2O_2 mit $MgSO_4$ in Na_2SO_4 und MgO_2 umzusetzen und dieses letztere als Bleichmittel für Wolle und Seide zu verwenden. — *Rezepte: Wollbleiche.* Die gut entfettete Wolle bringt man in eine 30° warme $MgSO_4$-Flotte (30% vom Stoffgewicht), die Cl-frei sein muß. Man zieht einige Male um, hebt die Ware heraus und giebt 10% vom Stoffgewicht an Na_2O_2 in das Bleichbad, geht aufs neue mit der Wolle ein, steigert die Temperatur auf 60—70° etwa eine Stunde lang, nimmt die Ware heraus, passiert durch verd. H_2SO_4, wäscht aus und trocknet. Ähnliche Vorschriften giebt Vf. zum Bleichen von *Tussah, Bastseide* und *Halbseide* an. (Msc. [4.] **6**. 495—96.) Hefelmans.

G. H. Bailey und **Thornton Lamb**, *Das Atomgewicht von Palladium.* Nach einer Prüfung des Kaliumpalladochlorids, welches Berzelius für die Atomgewichtsbestimmung angewandt hatte, und von verschiedenen Palladammoniumsalzen erwies sich die Anwendung des Palladammoniumchlorids, $Pd(NH_3Cl)_2$, für die Bestimmung des Atomgewichtes von Palladium am geeignetsten. Es wurde in einer gewogenen Menge dieses Salzes die Menge des Palladiums und des Chlors durch Erhitzen im Wasserstoffstrome festgestellt. Das Mittel aus den durch Wägung des Palladiums erhaltenen Zahlen ist 105,5. Die Chlorbestimmungen führten nicht zu übereinstimmenden Zahlen, weil die Zers. des Salzes unregelmäßig war, u. wegen der Schwierigkeit, das Chlorammonium ohne Verluste aufzufangen. Von Interesse ist die Gleichheit der Differenzen zwischen je zwei Gliedern der Platingruppe, welche sich aus der folgenden Tabelle ergiebt:

	Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silber
	101,4	102,7	105,5	107,7
	Osmium	Iridium	Platin	Gold
	190,3	192,5	194,3	196,7
Differenzen	88,9	89,8	88,8	89,0

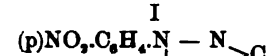
(LChS. [16/6.*]; ChN. **66**. 35.) Bodländer.

Organische Chemie.

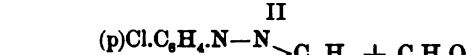
H. A. Miers und **W. J. Pope**, *Mitteilungen aus dem krystallographischen Laboratorium des City and Guilds of London Institute, South Kensington, London. Mit 10 Figg.* I. *Rechts- und Links-Sobrerol*, $C_{10}H_{18}O_2$; F. 150°. Beide aktive Modifikationen werden bei langsamer Krystallisation aus alkoh. Lsg. erhalten, besitzen in 5%iger Lsg. ein Drehungsvermögen von ±150° und bilden tafelförmige monokline Krystalle mit 2,4113 : 1 : 0,8531; ac = 83° 38′. Die Hemimorphie kommt nur selten zum deutlichen Ausdruck durch das entsprechende polare Auftreten einer nur halbflächigen Entwickelung der Hemipyramide ($\bar{1}11$); dagegen läßt sich die Natur des Krystalls auch dann noch im Skelettbau erkennen, wenn diese Flächenunterschiede fehlen. Im Innern der Krystalle beobachtet man nämlich eine Art keilförmigen Einschlusses, dessen Spitze nach links bei der linksdrehenden Modifikation, nach rechts bei der rechtsdrehenden gerichtet ist, wenn man die Krystalle so aufstellt, daß (100) die Querfläche bildet. — *Inaktives Sobrerol*, $C_{10}H_{18}O_2$; F. 130,5—131°. Diese Modifikation krystallisiert aus einer alkoh. Lsg., die von dem rechts- und dem linksdrehenden Körper gleiche Prozente enthält. Rhombisch mit 2,4242 : 1 : 0,8268. Auch hier läßt

sich mitunter jener keilförmige Skelettbau erkennen, dann aber immer an beiden Enden, die Spitzen der beiden Keile gegen einander gerichtet. — II. *Paraxylenderivate:* 1. *Dibromparaxylen*, $C_6H_2(CH_3)_2Br_2$; 1 : 2 : 4 : 5; F. 74°; aus alkol. Lsg. krystallisieren strohgelbe monokline Prismen mit 0,8049 : 1 : 0,6208; ac = 47° 26′. — 2. *Paraxylensulfonsaures Natron*, $C_6H_2(CH_3)_2SO_3Na$. Die aus W. krystallisierenden farblosen Tafeln sind rhombisch mit 0,9288 : 1 : 1,3823. — III. *Ax-p-nitrophenyl-*

I



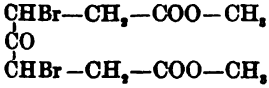
II



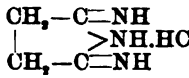
ald-phenylnaphtotriazin (I); aus A. krystallisieren monokline Tafeln mit 1,5154 : 1 : 1,2212; ac = 57° 42′. — IV. *Ax-p-chlorphenyl-ald-phenylnaphtoltriazin* (II); F. 116°. Die kleinen gelblichen Prismen sind triklin mit 0,8830 : 1 : 0,7757; bc = 98° 21′; ac = 88° 45′; ab = 85° 49′. (ZKr. **20**. 321—26. 7/6. London.) NIES.

A. Fock, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen. XII. Reihe. Mit 15 Textfiguren.* (Vgl. **92**. I. 473 u. 476.) 1. *Salzsaures Äthylendiamin*, $C_2H_4(NH_2)_2$. HCl; monoklin mit 1,4439 : 1 : 0,6439; ac = 88° 22′. — 2. *Vanillinanilid*, $C_6H_3(OH)O.CH_3(CH{=}N.C_6H_5)$; rhombisch mit 0,8992 : 1 : 1,0455. — 3. *Dibromhydrochelidonsäuremethylester* (I); monoklin mit 0,9872 : 1 : 0,9165; ac = 71° 26′. — 4. *Dioxim der Hydrochelidionsäure*, $C_7H_{10}O_4N_2.2H_2O$; monoklin mit 1,9672 : 1 : 1,3614; ac = 88° 52′. — 5. *Carbimidothiomalsäure*, $C_5H_6O_5NS$; F. 168,5—169°; monoklin mit 2,3449 : 1 : 0,8936; ac = 84° 10′. — 6. *Urothiomalsaures Ammon*, $C_5H_5N_2O_5SNH_4.H_2O$; triklin mit 0,8833 : 1 : 0,6359; bc = 119° 38′; ac = 119° 33′; ab = 59° 36′. — 7. *Salzsaures Succinimidin* (II); monoklin mit 1,0816 : 3,3759; ac = 84° 55,5′. — 8. *Salzsaures Benzamidin* (III); F. 72°; rhombisch mit 0,5824 : 1 : 0,5022. — 9. *Kyanphenin*, $C_{21}H_{15}N_3$; F. 231°; rhombisch mit 0,5914 : 1 : 0,2199. — 10. *Äthenyldimethylamidopyrimidin* (IV); F. 204°; monoklin mit 1,1977 : 1 : 0,4405; ac = 88° 43′. — 11. *Benzoylbenzamidin* (V); F. 106°; monoklin mit 1,5149 : 1 : 2,0224; ac = 78° 56′. —

I

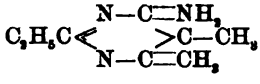


II

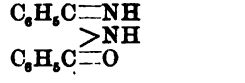


III

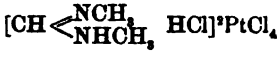
IV



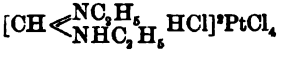
V



VI



VII



12. *Dimethylformamidinplatinchlorid* (VI); F. 172°; monoklin mit 1,2798 : 1 : 1,4034; ac = 82° 52,5′. — 13. *Diäthylformamidinplatinchlorid* (VII); F. 197—198°; monoklin mit 1,1028 : 1 : 0,7055; ac = 85° 14′. — 14. $[C_{10}H_{21}N.HCl]_2PtCl_4$; die Verb. wurde durch Einw. von Diäthylamin auf salzsauren Formimidoäther erhalten; die beobachteten Formen ließen nur die Bestimmung von b : c = 1 : 0,7463 und ac = 73° 22′ zu. — 15. *β-Picolinplatinchlorid*, $[C_5H_4N(CH_3)HCl]_2PtCl_4$. GROTH u. HJORTDAHL hatten die Substanz für monoklin bestimmt, u. auch FOCK giebt zwei Winkel = 90° an mit ac = 98° 47,5′, ist aber nach dem optischen Befunde geneigt, ein triklines System anzunehmen; Axenverhältnis 0,897 35 : 1 : 0,6627. (ZKr. **20**. 332—43. 7/6. Berlin.) NIES.

James Walker, *Die Dissociationskonstanten organischer Säuren.* Es wurden die Dissociationskonstanten festgestellt von verschiedenen Alkylderivaten der Pimelinsäure, von Dimethyl- und Diäthylpentantetracarbonsäure, $(HO_2C)_2.C(CH_3).(CH_3)_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$, von verschiedenen Carboxylderivaten der Polymethylene von Citronen-, Aconit- und Tricarballylsäure und von einer Reihe saurer Salze zweibasischer organischer Säuren. Die Einführung einer Alkylgruppe in das Molekül der Pimelinsäure hat wenig Einfluſs auf die Stärke der Säure, was mit WALDEN's Beobachtungen über die substituierten Glutarsäuren übereinstimmt. Die Bildung eines geschlossenen Ringes aus einer offenen Kette bei der Entstehung von Pentamethylenderivaten beeinfluſst die Dissociationskonstante nicht wesentlich. Die Konstanten der Tricarballyl-, Aconit- und Citronensäure bilden eine Reihe, welche der aus Bernstein-, Fumar- u. Äpfelsäure gebildeten parallel geht. die Werte der Konstanten sind entsprechend der gröſseren Anzahl von Carboxylgruppen im Molekül beträchtlich gröſser als die der anderen Reihe. Saure Salze zweibasischer Säuren haben Konstanten, die allgemein halb so groſs sind als diejenigen der Säuren. Ausnahmen finden sich nur bei den Säuren mit abnorm hohen Werten der Konstanten. Saure Methyläther haben höhere Werte als die entsprechenden Alkyläther. (LChS. [16/6*.]; ChN. **66**. 35.) BODL.

T. Purdie und **J. Wallace Walker**, *Spaltung der Milchsäure in ihre optisch aktiven Komponenten.* Mit Hilfe der Strychninsalze haben die Vff. gewöhnliche Milchsäure in Rechts- und Linksmilchsäure gespalten. Die Strychninsalze beider Säuren krystallisieren, aber das linksmilchsaure Salz ist in W. beträchtlich weniger l. als das isomere Salz. Durch fraktionierte Krystallisation und Entfernung des Strychnins aus den Salzen durch NH_3 oder Barytwasser haben die Vff. rechts-, resp. linksdrehende Salzlsgg. erhalten. Das aus dem rechtsdrehenden Ammonsalz dargestellte Zinksalz hat dieselbe Zus. und dieselbe Löslichkeit wie Fleischmilchsäure. Die geringe Drehung von $+5{,}63°$ zeigte indes, daſs das Salz noch etwas inaktives Laktat enthielt. Ein rechtsdrehendes Zinkammoniumsalz, $C_6H_{10}O_6Zn.C_3H_5O_3NH_4.2H_2O$, krystallisiert in Prismen und hat in 8,5%iger Lsg. das spezifische Drehungsvermögen 6,49°. Von der gewöhnlichen Milchsäure konnte kein entsprechendes Salz erhalten werden. Die rechtsdrehenden Salze geben eine linksdrehende Säure, welche ebenso wie Fleischmilchsäure ein entgegengesetzt drehendes Anhydrid liefert.

Die linksdrehenden aus der leichter l. Strychninverb. enthaltenen Salze waren mit viel inaktivem Laktat gemischt, von welchem indessen die Hauptmenge durch fraktionierte Krystallisation des Zinksalzes entfernt werden konnte. Das linksdrehende Zinksalz und das Zinkammoniumdoppelsalz haben gleiche Zus. wie die entsprechenden rechtsdrehenden Salze, und das erstere ein ebenso starkes Drehungsvermögen wie das rechtsdrehende Salz; das Drehungsvermögen des Doppelsalzes war wegen der Ggw. von inaktivem Salz etwas kleiner. Äquivalente Mengen der entgegengesetzt drehenden freien Säuren besitzen gleiches Drehungsvermögen.

Werden die Lsgg. der links- und rechtsdrehenden Zinksalze vermischt, so fällt das weniger l. inaktive Salz aus. Es ist somit bewiesen, daſs Gärungsmilchsäure ein Gemenge von Fleischmilchsäure u. der von SCHARDINGER (**91**. I. 441) durch Gärung von Rohrzucker erhaltenen linksdrehenden Säure ist. (LChS. [16/6.*]; ChN. **66**. 33.) BODLÄNDER.

R. D. Phookan und **F. Krafft**, *Über einige Derivate der Sebacinsäure. Sebacinamid,* $CO(NH_2).(CH_2)_8.CO(NH_2)$, Krystalle aus Isobutylalkohol, F. 208°, wurde mit PCl_5 destilliert, es entsteht *Sebacinnitril,* $CN.C_8H_{16}.CN$, K_{15}. 199—200°, das durch Na und A. in *Dekamethylendiamin*, $CH_2NH_2.C_8H_{16}CH_2NH_2$, F. 61,5°, K_{12}. 140° übergeht. Das Chlorhydrat zerfällt beim Erhitzen in NH_4Cl und das Chlorhydrat des *Dekamethylenimins*, das, $C_{10}H_{20}NH$, eine bei 16,5 mm u. 104—105° sd. Fl. ist. Es läge hiernach ein elfgliedriger Ring vor. (B. **25**. 2252—55. 25/7. [11/7.] Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

A. Angeli und **A. Chiussi**, *Über die Einwirkung von Jodsäure auf Lävulinsäure.* Es entsteht eine Säure $C_5H_4J_2O_3$, *Dijodacetakrylsäure*, gelbe Schuppen aus sd. Essigsäure, die durch HJ in WOLFF's *Acetakrylsäure* (**91**. II. 652) übergeht. Hydroxylamin bildet in alkohol. Lsg. *Monojodacetakrylsäureoxim*, $C_5H_5JO_2(NOH)$, F. 155° unter Zers., das durch weitere Behandlung mit Hydroxylamin in *Acetakrylsäureoxim*, $C_5H_7NO_3$, F. 189° u. Zers., übergeht, dessen Monacetat, $C_5H_6NO_3(C_2H_3O)$, bei 143° schm. Dasselbe Oxim entsteht aus Bijodakrylsäure durch sd. wss. Hydroxylaminchlorhydratlsg., es ist isomer mit dem von WOLFF erhaltenen, in das es beim Kochen mit W. übergeht. Bemerkenswert ist, daſs hier ein Oxim mit Nachbarstellung von Methyl u. Oximhydroxyl isoliert ist. $CH_3.\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}.CH:CH.COOH$. (B. **25**. 2205—08. 25/7. [7/7.] Bologna. Univ.-Lab.) WAGNER.

James Walker, *Notiz über die Darstellung von Alkyljodiden.* Zur Darstellung gröſserer Mengen von Alkyljodiden benutzt man eine Modifikation des Fettextraktionsapparates, in welchem Jod durch die Dämpfe des Alkohols oder des Jodids gelöst wird und in den Siedekolben flieſst, welcher den A. und ein Gemisch von rotem u. gelbem Phosphor enthält. Man erhält so bequem aus 500 g Jod 570 g Jodäthyl. (LChS. [16/6.*]; ChN. **66**. 35.) BODLÄNDER.

A. Hantzsch, *Über Beziehungen zwischen Konstitution, Konfiguration und chemischem Verhalten der Oxime.* In stereoisomeren Kohlenstoffverbb. übt einen Einfluſs auf die Konfiguration einmal der elektrische Gegensatz zwischen positiven und negativen Atomen und Atomgruppen, dann aber auch deren räumliche Dimension, infolge deren sich gewisse Gruppen nicht nähern, bezw. nicht nebeneinander Platz finden können. Ähnliches findet sich bei den Oximen, doch wird die einfache Abhängigkeit der Konfiguration von der elektrischen Wirkung der Radikale leicht verschleiert u. es ist besser, sich mit der Thatsache des spezifischen Einflusses gewisser Gruppen auf die Konfiguration zu begnügen, und diesen Einfluſs möglichst im einzeln zu untersuchen.

Die in dieser Hinsicht bisher gewonnenen, im einzelnen schon bekannten Ergebnisse führt Vf. in seiner Abhandlung zusammenhängend vor. Er bespricht zunächst den Einfluſs der Konstitution auf die Beständigkeit, bezw. Existenz beider Konfigurationen. Er hebt hervor, daſs sich für die Wirksamkeit der Radikale X u. Y in der Oximformel X.C(:NOH).Y hinsichtlich der Anziehung auf das Hydroxyl folgende Skala aufstellen läſst:

1. $COOH.CH_2$. 2. $COOH.CH_2.CH_2$. 3. COOH. 4. C_6H_5. 5. C_6H_4X (m oder p). 6. $C_6H_5.CO$. 7. C_6H_4X (Ortho). 8. $C_4H_3S(C_4H_3O)$. 9. C_nH_{2n+1}. 10. CH_3,

so zwar, daſs jedes von links nach rechts folgende Radikal weniger das Hydroxyl anzieht, bezw. es mehr abstöſst.

Läſst man in einem Oxim das X konstant, z. B. stets C_6H_5 sein, und variiert Y, so erhält man Oxime, die das Gesagte — natürlich qualitativ — veranschaulichen.

Oxime $C_6H_5.CNOH.Y$

1. $Y = CH_2.COOH \longleftrightarrow C_6H_5.CNOH.CH_3.COOH$,

Phenylketoximessigsäuren (Oxime der Benzoylessigsäure).

a. $C_6H_5.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH_2.COOH$

Phenylsynketoximessigsäure, einzig bekannt, im freien Zustande überhaupt nur als inneres Anhydrid (Phenylsynoxazolon) beständig.

b. $C_6H_5.\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}.CH_2.COOH$

Phenylantiketoximessigsäure, unbekannt, aber in der Lösung des Oxims in konz. Schwefelsäure vorübergehend anzunehmen.

2. $Y = CH_2.CH_2.COOHC_6H_5.CNOH.CH_2.CH_2.COOH$,
Phenylketoximpropionsäuren (Oxime der Benzoylpropionsäure).

a. $C_6H_5.C.CH_2.CH_2.COOH$
$HO.\ddot{N}$
Phenylsynketoximpropionsäure, stabil, aber nicht als inneres Anhydrid zu zu erhalten.

b. $C_6H_5.C.CH_2.CH_2.COOH$
$HO.\ddot{N}$
Phenylantiketoximpropionsäure, äufserst labil, aus dem stabilen Oxim durch konz. Schwefelsäure entstehend u. im freien Zustande rasch in jenes zurückgehend.

3. $Y = COOHC_6H_5.CNOH.COOH$,
Phenylketoximcarbonsäuren (Oxime der Phenylglyoxylsäure).

a. $C_6H_5.C.COOH$
$\ddot{N}.OH$
Phenylsynketoximcarbonsäure, stabil, aber durch gewisse Agenzien, d. i. in Form gewisser Derivate, in die labile Form übergehend.

b. $C_6H_5.C.COOH$
$HO.\ddot{N}$
Phenylantiketoximcarbonsäure, labil, in freiem Zustande zum Teil langsam in das stabile Isomere freiwillig übergehend, völlig durch Säuren.

4. $Y = C_6H_4X$ (p oder m) $C_6H_5.CNOH.C_6H_4X$,
p- bezw. m-substituierte Benzophenonoxime.

a. $C_6H_5.C.C_6H_4X$ (p oder m)
$\ddot{N}.OH$
im allgemeinen labil u. durch Säuren in die stabilen Oxime übergehend.

b. $C_6H_5.C.C_6H_4X$ (p- oder m)
$HO.\ddot{N}$
im allgemeinen stabil.

(Stabilität und Labilität werden hier wiederum von der Natur des Substituenten ganz ähnlich beeinflufst, wie nach der obigen Skala.)

5. $Y = C_6H_5COC_6H_5.CNOH.CO.C_6H_5$,
Phenylbenzoylketoxime (Benzylmonoxyime).

a. $C_6H_5.C.CO.C_6H_5$
$\ddot{N}.OH$
Phenylsynbenzoylketoxim, labil.

b. $C_6H_5.C.CO.C_6H_5$
$HO.\ddot{N}$
Phenylantibenzoylketoxim, stabil.

6. $Y = C_6H_4X$ (o) $C_6H_5.CNOH.C_6H_4X$ (o).
Ortho-substituierte (bezw. methylierte) Benzophenonoxime.

Vorläufig nur für $X = CH_3$, d. i. für die Oxime des o-Tolylphenylketons u. Xylylphenylketons untersucht; dort ist:

a. $C_6H_5.C.C_6H_4XCH_3$ (o)
$\ddot{N}.OH$
sehr labil, da es sich bereits durch Essigsäure langsam umlagert.

b. $C_6H_5.C.C_6H_4XCH_3$ (o)
$HO.\ddot{N}$
sehr stabil.

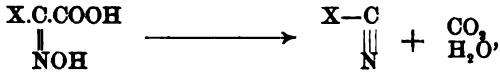
7. $Y = CH_3(C_nH_{2n+1})C_6H_5.CNOH.CH_3$,
Phenylmethylketoxime (Oxime des Acetophenons)..

a. $C_6H_5.C.CH_3$
$\ddot{N}.OH$
Phenylsynmethylketoxim, unbekannt.

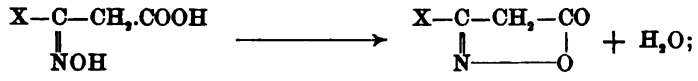
b. $C_6H_5.C.CH_3$
$HO.\ddot{N}$
Phenylantimethylketoxim, einzig bekannt.

Auch das chemische Verhalten stereoisomerer Oxime von analoger Konfiguration wird durch die Natur der Radikale regelmäfsig in demselben Sinne beeinflufst. Beispielsweise zerfallen die Synaldoxime um so leichter in Nitrat und Wasser, je mehr

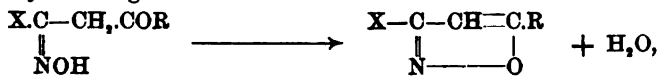
das Radikal X dem Ende der obigen Skala sich hinneigt. Am beständigsten ist also Synaldoximessigsäure, $COOH.CH_2.C(NOH)H$, am wenigsten beständig das Acetaldoxim $CH_3.C(:NOH).H$. Gleiches gilt für den Zerfall von α-Ketoximsyncarbonsäuren in Nitrile, CO_2 und Wasser:



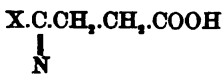
für die Bildung von Synoxazolonen aus β-Ketoximsyncarbonsäuren:



für die Anhydrisierung der Oximidoketone:

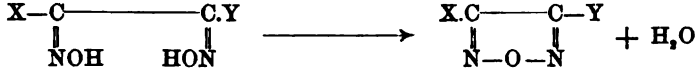


der γ-Ketoximsäuren:



(Siehe Dollfuss S. 324.)

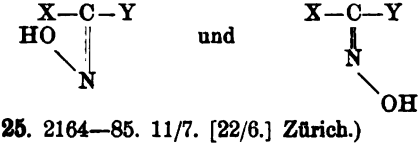
und der Synylyoxime zu Synazoxazolen (Furazonen)



Ob die letzten beiden Anhydrisierungen überhaupt eintreten, hängt sehr von der Natur des Radikals ab. Selbstverständlich entspricht dem Einflusse der Radikale auf das Zustandekommen der Ringbildung umgekehrt ein Einfluſs auf die Spaltung stickstoffhaltiger Ringe zu Oximen.

Im allgemeinen erscheinen Alkyle als Beförderer der Ringschlieſsung, bezw. als Schützer vorhandener Ringe.

Um den Einfluſs der Radikale auf das chemische Verhalten zu erklären, bezw. zu verdeutlichen, nimmt Vf. an, daſs je nach der Stärke der Anziehung auch die absolute Entfernung des Hydroxyls vom Radikal wechselt. Bedeutet z. B. X eine starke, Y eine schwache anziehende Gruppe, so kann man die beiden Konfigurationen durch:



versinnbildlichen. (B. **25**. 2164—85. 11/7. [22/6.] Zürich.) Wagner.

Wyndham R. Dunstan und **T. S. Dymond**, *Die Existenz von zwei Acetaldoximen.* (Zweite Notiz. (Forts. zu **92**. II. 38.) F. der reinen Krystalle, welche durch Pressen zwischen Filtrierpapier gereinigt worden sind, ist 46,5° (korr.). Werden diese Krystalle geschmolzen und einige Zeit auf 100° erwärmt, so erfolgt keine augenscheinliche chemische Umsetzung, aber die Fl. kann bei 13° erst zur Krystallisation gebracht werden. Eine ähnliche Umwandlung der ursprünglichen Substanz erfolgt langsamer bei 50°, indem E. der Fl. allmählich auf 13° sinkt. Selbst bei 20° findet diese Umwandlung langsam statt, indem die Krystalle allmählich schm. und zuletzt in eine bei 13° erstarrende Fl. übergehen. Bei Temperaturen über 100° ist die Umwandlung sehr schnell; solange aber keine Zers. erfolgt, sinkt bei noch solanger Erwärmung E. nie unter 13°. Diese Fl. wird, längere Zeit auf 0° erhalten, allmählich in das ursprüngliche bei 46,5° schm. Aldoxim zurückverwandelt.

Erst schien es wahrscheinlich, daſs die bei 13° krystallisierende Fl. gänzlich aus einer neuen Modifikation von Acetaldoxim bestehe. Dies ist indes nicht der Fall, und es war daher nicht möglich, die neue Modifikation in einem reinen Zustande zu erhalten. Die Fl. erstarrt niemals vollständig bei 13°, und die Krystalle, welche man von ihr abgetrennt hat, schm. bei 46,5° und bestehen daher aus der ursprünglichen Substanz. Die Fl. friert jetzt bei einer niederen Temperatur als 13° unter Ausscheidung von weiteren Krystallen der ursprünglichen Substanz; beim Abkühlen steigt aber E. bei jedesmaliger Wiederholung der Operation, so daſs allmählich die ganze Substanz in ihrer ursprünglichen Form erhalten wird.

Es ergiebt sich daraus, daſs die bei 13° erstarrende Fl. eine Lsg. des ursprünglichen Hydroxims in einer neuen fl. Modifikation ist. Diese fl. Modifikation kann nicht rein erhalten werden, weil die Umwandlung bei Temperaturerhöhung eine obere Grenze hat, und weil durch Auskrystallisieren die feste Modifikation zwar verringert wird, die Fl. aber sich allmählich wieder in die feste Modifikation umwandelt. Die Umwandlung ist daher eine umkehrbare. Zwischen $D.^{46.5}$ der festen und der fl. Substanz ist nur ein geringer Unterschied; die magnetischen Drehungen der bei 46,5 und der bei 13° erstarrenden Fll. sind nahezu gleich. Der Gefrierpunkt der Lsgg. beider Modifikationen in Bzl. als Lösungsmittel ergab das Doppelte des der Formel C_2H_5NO entsprechenden Molekulargewichts. Bei Anwendung von Eg. als Lösungsmittel zeigten beide Modifikationen das einfache Molekulargewicht, dieselben sind also einander nicht polymer, sondern isomer.

Nach den Angaben der Litteratur giebt Aeetaldoxim bei Einw. von Acetylchlorid Acetonitril, aber kein Acetylderivat. Es schien möglich, daſs die bisher angestellten Versuche mit einer hauptsächlich aus β-Acetaldoxim bestehenden Substanz gemacht worden sind. Bei Verss., die mit der bei 46,5° schm. α-Modifikation unter solchen Bedingungen angestellt wurden, daſs keine Umwandlung in das β-Produkt während der Rk. eintreten konnte, wurde eine ölige Fl. erhalten, die weder krystallisiert werden konnte, noch ohne Zers. destillierte; dieselbe zerfällt beim Erhitzen mit W. in Acetaldoxim und Essigsäure und wird durch Kalilauge in NH_3 und Essigsäure gespalten. Die Substanz scheint demnach ein Acetyl-α-acetaldoxim zu sein. Ob die Isomerie der beiden Modifikationen strukturchemisch gedeutet werden kann oder eine stereochemische Erklärung fordert, muſs durch weitere Verss. festgestellt werden. (LChS. [16/6.*]; ChN. **66**. 34.) BODLÄNDER.

W. F. Laycock u. **F. Klingemann**, *Untersuchung der Produkte der trocknen Destillation von Kleie und Kalk.* Ein Gewichtsteil Kleie wurde mit zwei Gewichtsteilen ungelöschten Kalkes der trocknen Destillation unterworfen, wobei ein schwarzes Öl erhalten wurde, welches auf einer wss. Fl. schwamm. Die wss. Fl. riecht nach Heringslake und enthält groſse Mengen NH_3; beim Kochen entweichen Gase, die mit wenig leuchtender Flamme brennen. Amine und Furfuran sind wahrscheinlich zugegen. Das Öl hatte auch nach wiederholter fraktionierter Destillation keinen konstanten K.; die verschiedenen Fraktionen enthielten sämtlich gegen 4% Stickstoff. Die Fraktionen wurden nach einander mit W., Natriumdisulfitlsg. u. Phenylhydrazin behandelt, und das zurückbleibende Öl wurde dreimal mit einem Überschuſs von Natrium fraktioniert destilliert. Dabei ging der Stickstoffgehalt nicht herunter, die Sauerstoff enthaltenden Körper aber waren gröſstenteils zerstört; die Menge des Kohlenstoffes war höher als im ursprünglichen Öle. Wahrscheinlich sind KW-stoffe in dem Öl zugegen, die mit einander u. mit anderen Verbb. ein komplexes Gemisch bilden, welches sich durch fraktionierte Destillation nicht zerlegen läſst. (LChS. [16/6.*]; ChN. **66**. 35.) BODLÄNDER.

Hugo Schiff, *Über Amidotolylurethan* (**91**. I. 752). *Amidotolylurethan*, F. 95°, nicht 91°, wird zweckmäſsig aus seiner Acetverb. erhalten, die man darstellt,

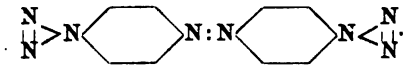
indem man zu 20—30 g in der 8—10fachen Menge Ä. verteiltem Acetyltoluylendiamin für je 10 g 3 ccm Chlorkohlensäureäthyläther fügt und öfters umschüttelt, bis ein Brei entsteht. (B. **25**. 2210—12. [25/7.] Florenz. Univ.-Lab.) WAGNER.

Wilhelm Vaubel, *Zur Frage nach der Entstehung des Phenylenoxyds.* Weder GOLDSCHMIDT, noch Vf. konnten unter den Destillationsprodd. der Salicylosalicylsäure das von MÄRKER in diesen entdeckte Phenylenoxyd, C_6H_4O (F. 103°, seidenglänzende Nadeln), finden, sondern erhielten hierbei Phenol, Salicylsäure u. o-Benzophenonoxyd. — Verss. des Vfs., das Phenylenoxyd auf andere Weise zu gewinnen, führten nicht zum Ziele. Die Darst. desselben könnte weiteres Licht auf die Atomkonfiguration des Bzl. werfen. Nach dem KEKULÉ'schen Benzolschema könnte nur das dem 1-2-Dioxybenzol entsprechende Phenylenoxyd existenzfähig sein, u. erscheint nach demselben ein dem Resorcin entsprechendes Phenylenoxyd unmöglich. — Die Bildung von Resorcin aus den p-, resp. o-Halogenphenolen mittels Ätzkali läßt sich durch das KEKULÉ'sche Schema nicht erklären, dagegen durch die vom Vf. früher gegebene Benzolkonfiguration. Bei hoher Temperatur erfolgt zunächst Drehung des an das Halogenatom gebundenen u. zu den hydroxylierten in o- oder p-Stellung befindlichen Kohlenstoffatoms um die Randkante der Basis, hierauf findet Platzwechsel zwischen dem genäherten Halogenatom und einem zum Hydroxyl in m-Stellung befindlichen Wasserstoffatom statt, und das Kohlenstoffatom kehrt dann in seine Ruhelage zurück. Aus dem so entstandenen m-Derivat wird HBr abgespalten, und bildet sich vielleicht hierbei als Zwischenprod. 1-3-Phenylenoxyd, das durch das freiwerdende W. in Resorcin übergeht. (Jpr. [2.] **46**. 51—53. 25/6.) WACHTER.

F. Krafft und **A. Roos**, *Über Sulfonsäureester.* Sulfonsäureester eignen sich ihrer Destillierbarkeit halber sehr zur Reinigung von Sulfonsäuren und entstehen leicht durch Lösen von Sulfonchloriden in 3 Tln. eines Alkohols in der Kälte und Stehenlassen bis zum Verschwinden des Geruches nach Chlorid. Erwärmen ist zu vermeiden. Beschrieben sind: *Benzolsulfonsäureester*: Methyl, $C_6H_5.SO_2.CH_3$, K_{15}. 150°, D^0_4. 1,2889, D^{17}_4. 1,2730, Äthyl, $C_6H_5.SO_2.C_2H_5$, K_{15}. 156°, D^0_4. 1,2346, D^{17}_4. 1,2192, Propyl, $C_6H_5.SO_2.C_3H_7$, K_{15}. 162—163°, K^0_4. 1,1967, D^{17}_4. 1,1804; *p-Toluolsulfonsäureäthylester*, $CH_3.C_6H_4.SO_2.C_2H_5$, K_{15}. 175°, F. 32—33°, D^{32}_4. 1,1736, D^{50}_4. 1,1578; *p-Chlorbenzolsulfonsäuremethylester*, $C_6H_4Cl.SO_2.CH_3$, F. 50,5°, K_{15}. 165—166°, *p-Chlorbenzolsulfonsäureäthylester*, $C_6H_4Cl.SO_2.C_2H_5$, F. 25—26°, K_{15}. 171—172°; *p-Brombenzolsulfonsäuremethylester*, $C_6H_4Br.SO_2.CH_3$, Tafeln, F. 60°, K_{15}. 176°; *p-Brombenzolsulfonsäureäthylester*, $C_6H_4Br.SO_2.C_2H_5$, Platten, F. 39,5°, K_{15}. 181—182°; *p-Toluolsulfochlorid*, $CH_3.C_6H_4.SO_2Cl$, F. 69°, K_{15}. 145—146°; *β-Naphtalinsulfochlorid*, $C_{10}H_7SO_2Cl$, F. 76—77°, K_{15}. 201°; *β-Naphtalinsulfonsäuremethylester*, $C_{10}H_7.SO_2CH_3$, F. 53—54°, K_{15}. 224—225°; *β-Naphtalinsulfonsäureäthylester*, $C_{10}H_7.SO_2.C_2H_5$, F. 11—12°; *α-Naphtalinsulfonchlorid*, $C_{10}H_7.SO_2Cl$, K_{15}. 194—195°; *α-Naphtalinsulfonsäuremethylester*, $C_{10}H_7.SO_2.CH_3$, F. 75°, K_{15}. 214°. (B. **25**. 2255—62. 25/7. [11/7.] Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

R. Meldola u. **E. M. Hawkins**, *Eine Methode zur Bestimmung der Zahl von NH_2-Gruppen in gewissen organischen Basen.* Gelegentlich einer noch nicht abgeschlossenen Unters. war die Frage zu entscheiden, ob eine bestimmte Verb. zwei Amido- oder eine Amido- u. eine Imidogruppe enthalte. Da die gewöhnlichen Methoden der Acetylierung, Diazotierung, Bildung von Azoderivaten etc. zweifelhafte Ergebnisse geliefert hatten, wollten die Vff. ermitteln, ob in solchen Fällen nach GRIESS' Methode (Einw. von NH_3 auf das Diazoperbromid) das Azoimid gebildet werden könne, da die Bestimmung des Stickstoffes im reinen Prod. dann über die Zahl der diazotierten NH_2-Gruppen keinen Zweifel lassen würde. Zur Prüfung einer solchen Methode gingen die Vff. von dem symmetrischen p-Diamidoazobenzol, $p\text{-}NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$ (p), aus. Diese Base wurde am besten nach dem Patent der Soc.

anon. des mat. col. de St. Denis (**91**. II. 366) bereitet durch Kombination von diazotiertem p-Nitranilin mit β-Naphtoldisulfonsäure in alkal. Lsg. und Reduktion des gereinigten Farbstoffes mit Ätznatron u. Rohrzucker. Die gereinigte Base wurde in Ggw. von HCl diazotiert und auf dem gewöhnlichen Wege in das Tetrazoperbromid übergeführt. Letzteres, ein orangefarbenes krystallinisches Pulver, blieb einige Stunden in Berührung mit k. verd. NH_3 stehen. Das aus A. mehrfach umkrystallisierte Prod. bildet silberglänzende Tafeln vom F. 142° und explodiert bei etwas höherer Temperatur. Die Analyse bestätigte die Formel:



Die Substanz ist ll. in Bzl., wl. in Petroleum und krystallisiert gut aus h. Eg. Auf Zusatz von HNO_3 oder Natriumnitrit zur essigsauren Lsg. entsteht vorübergehend eine magentarote Färbung. Durch alkal. oder saure Reduktionsmittel wird die Verb. zu p-Phenylendiamin reduziert. Die Substanz durch k. Zinnchlorür in eine Diphenylbase überzuführen gelang nicht. — Die beschriebene Methode ist empfehlenswert für Verbb., welche NH_2-Gruppen in verschiedenen Kernen enthalten, da die Azoimide leicht krystallisieren u. gut charakterisiert sind. Der Ersatz von NH_2 durch Chlor führt allerdings zu demselben Ziele, läſst sich aber nicht immer einschlagen und gewährt keine Erleichterung, da bei Anwendung des Vakuums für die Stickstoffbestimmung diese einfacher ausführbar ist als eine Halogenbestimmung. (LChS. [16/6.*]; ChN. **66**. 33—34.) BODLÄNDER.

Hans Alexander, *Einwirkung von Formaldehyd auf o-Dimethyltoluidin.* Formaldehyd reagiert mit o-Dimethyltoluidin nicht wie homologe Pyridine ohne Wasseraustritt, es bildet sich eine Base $C_{19}H_{26}N_2$, flüssig, K_{40}. 227—229°, die als $CH_2(CH_2.C_6H_4.N[CH_3]_2)_2$ aufgefaſst wird. (B. **25**. 2408. 25/7. [3/7.] Breslau. Univ.-Labor.) WAGNER.

Arthur Heidenreich u. **Victor Meyer**, *Notiz über Bildung von Diphenylamin aus o-Brombenzoësäure.* Die Entbromung von o-Brombenzophenon durch alkalische Hydroxylaminlsg. gab Veranlassung, die Beweglichkeit des an o-Stelle befindlichen Broms im allgemeinen zu prüfen. o-Brombenzoësäure liefert mit NH_3 zwar nur wenig Anthranilsäure (o-Amidobenzoësäure), aber reichlich Salicylsäure, die auch neben Phenol durch wss. Kalilauge entsteht und beträchtliche Menge von Diphenylamin. Die als Zwischenprod. entstehende stickstoffhaltige Säure, wahrscheinl. Diphenylamindicarbonsäure wurde nicht isoliert. (B. **25**. 2188—89. 25/7. [30/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Michaelis, *Über anorganische Derivate des Phenylhydrazins.* Verbb., welche wegen ihres Kohlenstoffgehaltes zur organischen Chemie gehören, ihrem ganzen Interesse nach aber der anorganischen Chemie nahe stehen, können zu einer zwischen beiden Abteilungen gelegenen Disziplin gerechnet werden. Zu solchen gehören auch die vom Vf. durch Einw. von Phenylhydrazin auf anorganische Chloride und Oxychloride erhaltenen Hydrazone. — Allgemeine Resultate: 1. Thionylchlorid, $SOCl_2$, giebt mit Phenylhydrazin, resp. primären oder sekundären unsymmetrischen aromatischen Hydrazinen Verbb. der Formel RN_2HSO, resp. RR_1N_2SO, indem zwei Wasserstoffatome des Hydrazins durch SO ersetzt werden. (R = aromatisches, R_1 = arom. oder aliph. Radikal.) Diese Thionylhydrazone sind meist feste, schön krystallisierende Substanzen, die sich mit Alkalien zu schwefligsaurem Natrium und freiem Hydrazin umsetzen. Formel der primären Verbb. = $RN.NH$; Formeln der sekundären Verbb.

$$\begin{array}{c} \vee \\ SO \end{array}$$

= $RNR_1.N : SO$ und $RNHN : SO$. — 2. Phosphortrichlorid, PCl_3, giebt mit Phenylhydrazin ein Phosphorhydrazidhydrazon, $C_6H_5.NH.NH.P : N.NHC_6H_5$, und wirkt da-

her dem $SOCl_2$ analog. Es bildet sich zunächst der Körper $C_6H_5NH.N:PCl$, dessen Chloratom weiter durch den Rest $NH.NH.C_6H_5$ ersetzt wird. — Das Phosphenylchlorid, $C_6H_5PCl_2$, liefert dem entsprechend nur das Phosphenylhydrazon, $C_6H_5NHN:PC_6H_5$. — 3. Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, giebt wie ein wahres Säurechlorid mit Phenylhydrazin das Phosphoryltrihydrazid, $(C_6H_5NHNH)_3PO$ (leicht in Phosphorsäure und Phenylhydrazin spaltbar). — 4. Phosphorsulfochlorid wirkt ähnlich wie Phosphoroxychlorid. — 5. Arsentrichlorid und Bortrichlorid bilden mit Phenylhydrazin nur Additionsprodukte, z. B. $(C_6H_5NH.NH_2)_3AsCl_3$. — 6. Siliciumtetrachlorid giebt scheinbar ein Substitutionsprodukt. — In den Fällen 1., 2. und 3. ist die Wirkung des Phenylhydrazins eine ähnliche wie die des Anilins. — Aus obigen Resultaten ergiebt sich noch folgendes: a. Die schweflige Säure ist eine Aldehydsäure, $H.SO_2.OH$. — b. Die phosphorige Säure hat infolge Bildung eines Dihydrazides und Nichtbildung eines Trihydrazides mittels Phosphorchlorürs die Konstitution $HPO(OH)_2$. Der phosphenyligen Säure kommt dann die Konstitution $HPO(C_6H_5)OH$ zu. — Mit dem Namen „Hydrazone" für obige Verbb. will Vf. nur die gröfsere Ähnlichkeit derselben mit den Aldehydhydrazonen gegenüber den Umsetzungsprodukten der Hydrazine mit zweibasischen Säuren ausdrücken. In letzteren ist stets ein Stickstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen durch je eine Bindung, bei den Aldehydhydrazonen jedoch das Stickstoffatom doppelt an ein Kohlenstoffatom gebunden. Im übrigen verhalten sich die Thionylhydrazone gegen Alkalien verschieden von den Aldehydhydrazonen, während sich die Phosphenylhydrazone letzteren auch in dieser Beziehung nähern. (A. **270**. 108—13. 4/6. [17/11. 91.] Aachen. Techn. Hochschule. Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Michaelis und **J. Ruhl**, *I. Thionylchlorid und aromatische Hydrazine.* Die Thionylverbb. der primären Hydrazine können auf dreierlei Weise gewonnen werden: 1. Durch Einw. von Thionylchlorid auf die primären Hydrazine in äth. Lsg.:

$$3RNH.NH_2 + SOCl_2 = RNH.NSO + 2RNH.NH_2.HCl.$$

— 2. Durch direkte Behandlung einiger primärer Hydrazine (Phenyl- und p- und o-Tolylhydrazin), mit Schwefeldioxyd bei ca. 75° in Benzollsg., wobei das Additionsprodukt nach der Gleichung:

$$C_6H_5NHNH_2.SO_2 = C_6H_5NHNSO + H_2O$$

zerfällt. — 3. Durch Schütteln der Eisessiglsg. des Hydrazins mit Thionylanilin unter Zusatz von A. nach der Gleichung:

$$C_6H_5NSO + RNH.NH_2 = RNH.NSO + C_6H_5NH_2.$$

Die Thionylhydrazone werden durch Natronlauge in freies Hydrazin und schwefligsaures Natrium zersetzt:

$$RNH.NSO + 2NaOH = RNH.NH_2 + Na_2SO_3.$$

— Verbb.: 1. *Thionylphenylhydrazon*, $C_6H_5NH.NSO$ (F. 105°, schwefelgelbe Prismen, in der Kälte fast geruchlos), zerfällt bei höherer Temperatur nach der Gleichung:

$$4C_6H_5NHNSO = 2H_2O + SO_2 + 4N_2 + (C_6H_5)_2S + (C_6H_5)_2S_2,$$

giebt mit Halogenen oder Halogenderivaten sehr leicht Diazoverbb. und existiert daher auch in einer isomeren labilen Form $C_6H_5N{=}N.S(OH)$, welche schon eine Diazoverb. darstellt. So entsteht z. B. mit Brom das Diazobenzolchlorid, $C_6H_5NNBr_2$, mit Acetylchlorid: Diazobenzolchlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_5N:NS(OH) + CH_3.COCl = C_6H_5.N:NCl + S + CH_3.COOH.$$

— 2. *Thionyl-p-tolylhydrazon*, $p\text{-}CH_3.C_6H_4NH.NSO$ (F. 112°, schwefelgelbe, seidenglänzende Nadeln, s. **90**. I. 677.). — 3. *Thionyl-o-tolylhydrazon*, $o\text{-}CH_3.C_6H_4NH.NSO$

(gelbes, schweres Öl von geraniumartigem Geruch). — 4. *Thionyl-α-naphtylhydrazon*, α-$C_{10}H_7NH.N : SO$ (F. 100°, gelbrote Blättchen aus A.), mittels α-Naphtylhydrazin. — 5. *Thionyl-β-naphtylhydrazon*, β-$C_{10}H_7NHN : SO$ (F. 136—139° unter Zers., gelbrote Nadeln aus h. A.). — Die Thionylverbb. der sekundären unsymmetrischen Hydrazine werden analog den primären Hydrazonen sowohl durch Einw. von Thionylchlorid (1 Mol.) auf die sekundären Hydrazine (3 Mol.) in äth. Lsg. als auch aus Thionylanilin und sekundärem Hydrazin in essigsaurer Lsg. dargestellt. Sekundäre Hydrazone sind: 1. *Thionylmethylphenylhydrazon*, $C_6H_5NCH_3NSO$ (F. 77°, schwefelgelbe Nadeln aus h. A.). — 2. *Thionyläthylphenylhydrazon*, $C_6H_5NC_2H_5NSO$ (gelbes Öl von angenehmem, aromatischem Geruch, s. **89**. II. 757). — 3. *Thionylisobutylphenylhydrazon*, $C_6H_5NC_4H_9N : SO$, ölige, gelbe Fl. von penetrantem Geruch. — 4. *Thionylbenzylphenylhydrazon*, $C_6H_5NC_7H_7NSO$ (F. 65°, gelbe Prismen aus Lg.). — 5. *Thionyläthylenphenylhydrazon*, $C_2H_4(NC_6H_5NSO)_2$ (F. 121—123°, glänzende, gelbe Blättchen aus h. A.), mittels Äthylenphenylhydrazin. (A. **270**. 114—22. 4/6. [17/11. 91.] Aachen. Techn. Hochsch. Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Michaelis und **F. Oster**, *II. Über die Einwirkung der Chloride des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums auf aromatische Hydrazine.* 1. Phosphorchlorür und Phenylhydrazin wirken in heftiger, durch Verdünnung mit Ä. gemäfsigter Rk. unter Bildung von einem zähen Körper der Zus. $C_6H_5NH.N : P.NH.NH.C_6H_5$ aufeinander, welch letzterer durch W. das *Dihydraxid der phosphorigen Säure*, $(C_6H_5NHNH)_2POH$ (sintert bei 80° unter Zers., feines, gelbweifses Pulver), giebt. — 2. Mittels Phosphenylchlorids wurden erhalten: a. *Phosphenylphenylhydrazin*, $C_6H_5NH.N{=}P{-}C_6H_5$ (F. 152°, Blättchen aus Essigäther, ll. in Chlf.; riecht ähnlich wie Phenylphosphin); — b. *Phosphenyltolylhydrazon*, $CH_3.C_6H_4NHN{=}PC_6H_5$ (F. 162°, farblose oder gelbliche Prismen); — c. *Phosphenylbenzylphenylhydrazon*, $C_6H_5NC_7H_7N : PC_6H_5$ (F. 141°, farblose Nadeln aus Chlf. mittels Ä.; ll. in A., Chlf.; wl. in Ä.; unl. in W.), mittels Benzylphenylhydrazin. — Diese Verbb. liefern mit W. phosphorigsaure oder phosphenyligsaure Hydrazine, von welch letzteren Vff. folgende beschreiben: *Saures phosphorigsaures Phenylhydrazin*, $C_6H_5NH.NH_2.H_2PO_3$ (F. 118°, grofse Blätter, ll. in W., A.); — *neutrales phosphorigsaures Phenylhydrazin*, $(C_6H_5NHNH_2)_3HPO_3$ (F. 121°, perlmutterglänzende Blättchen, ll. in W., A.); — *phosphenyligsaures Phenylhydrazin*, $C_6H_5NHNH_2.HPC_6H_5O_2$ (F. 135°, farblose Prismen, ll. in sd. W., A.; wl. in k. W.); — *phosphenyligsaures p-Tolylhydrazin*, $CH_3.C_6H_4.NHNH_2.HPC_6H_5O_2$ (F. 148°, weifse Nadeln, ll. in h. W., A.); — *p-tolylphosphinigsaures Phenylhydrazin*, $C_6H_5NHNH_2.HPC_6H_4(CH_3)O_2$ (F. 161°, weifse Nadeln, ll. in h. A., wl. in sd. W.), aus tolylphosphiniger Säure und Phenylhydrazin; — *phosphenyligsaures Benzylphenylhydrazin*, $C_6H_5NC_7H_7.NH_2.HPC_6H_5O_2$ (F. 108°, farblose Prismen, l. in W.). — 3. Mittels Phosphoroxychlorid und Hydrazinen wurden erhalten: a. *Phosphorylphenylhydraxid*, $(C_6H_5NHNH)_3PO$ (F. 196°, weifse, verfilzte Nadeln aus heifsem A.), mittels Phenylhydrazin; — b. *Phosphoryltolylhydraxid*, $(CH_3C_6H_4NHNH)_3PO$ (F. 189°, weifse, an der Luft gelb werdende Nadeln), mittels Tolylhydrazin. — 4. Die Einw. von Phosphorsulfochlorid auf Phenyl-, resp. Tolylhydrazin führt zu: a. *Sulfophosphorylphenylhydraxid*, $(C_6H_5NHNH)_3PS$ (F. 154°, weifse Nadeln aus Essigester, ll. in A.); — b. *Sulfophosphoryltolylhydraxid*, sehr unbeständig. — 5. 1 Molekül Arsentrichlorid addiert 3 Moleküle Phenylhydrazin zu $(C_6H_5NHNH_2)_3AsCl_3$ (Z. 190° vollständig bei 236°, amorphes, weifses Pulver, l. in W. u. Zers.). — 6. Borchlorid addiert sich mit Phenylhydrazin zu $(C_6H_5NH.NH_2)_3BCl_3$ (Z. 242°, gelblichweifs, ll. in W.). — 7. Siliciumchlorid giebt mit Phenylhydrazin eine sich leicht in Kieselsäure und Phenylhydrazin zersetzende, in gelben Blättchen krystallisierende Verb. (A. **270**. 123—39. 4/6. [17/11. 91.] Aachen. Techn. Hochsch. Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Michaelis und **J. Rabinerson**, *Über die Einwirkung von Arsenchlorür auf tertiäre aromatische Amine.* Noch leichter als Phosphortrichlorid (A. MICHAELIS u. A. SCHENK) reagiert Arsentrichlorid auf tertiäre aromatische Amine, indem auch ohne Zusatz von Al_2Cl_6 oder einem anderen Kondensationsmittel der Rest $AsCl_2$ in das Phenyl des Amins eintritt. Bei Anwendung von Dimethylanilin entsteht je nach der Art der Einw. entweder vorwiegend die primäre Verb. das *Dimethylanilinchlorarsin*, $AsCl_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, oder das *tertiäre Arsendimethylanilin*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3As$ (F. 240°, weifse Nadeln aus h. A., sll. in Chlf., wl. in k. A.). Letztere Verb. ist in konz. Natronlauge unl., während erstere hierbei zu *Dimethylanilinarsenoxyd (Dimethylamidophenylarsenoxyd)*, $AsO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (F. 75°, weifses Pulver, sll. in Chlf., h. A., unl. in W.), verwandelt wird. Letztere Verb. verhält sich als Base, resp. starken Basen gegenüber als Säure. — Bei Einw. von Diäthylanilin und Arsenchlorür entsteht nur die primäre Verb. $AsCl_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. — Derivate des Dimethylanilins: 1. *Salzsaures Dimethylanilinchlorarsin*, $AsCl_2.C_6H_4N(CH_3)_2.HCl$ (F. 116°, weifse Nadeln, ll. in W.), aus dem Dimethylanilinarsenoxyd mittels HCl. — 2. *Dimethylamidophenylarsensulfür*, $AsS.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (F. 187°, weifse Nadeln aus Chlf., unl. in h. W.), aus dem Dimethylanilinarsenoxyd mittels H_2S. — 3. *Tetramethyldiamidoarsenobenzol (Arsenodimethylanilin)*, $(CH_3)_2N.C_6H_4As : AsC_6H_4N(CH_3)_2$ (F. 202°, gelbes, körnig-krystallinisches Pulver, ll. in Chlf., verd. Säuren; unl. in W., A.), durch Reduktion des Dimethylanilinarsenoxyds mittels Natriumamalgam in alkoh. Lsg. — Derivate des Diäthylanilins: 1. *Diäthylamidophenylarsenoxyd*, $AsO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ (F. 58°, hellgelbes Pulver). — 2. *Salzsaures Diäthylamidophenylchlorarsin*, $AsCl_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2.HCl$ (F. 139°, schneeweifse Nadeln, sll. in W.). — 3. *Diäthylamidophenylarsensulfür*, $AsS.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ (F. 155°, weifse Nadeln, ll. in Chlf., unl. in A.). — 4. *Tetraäthyldiamidoarsenobenzol*, $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.As : As.C_6H_4N(C_2H_5)_2$ (F. 180°, gelbes, körnig-krystallin. Pulver, ll. in Chlf., unl. in A.). — Diese Diäthylderivate werden wie die entsprechenden Dimethylverbb. dargestellt. (A. **270**. 139—47. 4/6. [17/11. 91.] Aachen. Techn. Hochsch. Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

J. Ruhl, *Über das p-Thiophenylhydrazin und das Thionylthioanilin.* Indem auf **91**. I. 72 verwiesen wird, seien die Derivate des dort beschriebenen *p-Thiophenylhydrazins*, $S(C_6H_4NHNH_2)_2$ (F. 114°, weifse, glänzende Blättchen, l. in h. W., ll. in A.), erhalten aus Thioanilin durch Diazotieren, Überführen in das sulfosaure Salz und Reduzieren mit Zinkstaub, erwähnt: 1. *Salzsaures Salz*, $S(C_6H_4NH.NH_2Cl)_2$ (F. 208—209° unter Zers., Prismen aus W.). — 2. *Benzylidenthiophenylhydrazon*, $S(C_6H_4NHN : CHC_6H_5)_2$ (F. 185°, Krystallpulver aus A.), mittels Benzaldehyd. — 3. *Acetophenonthiophenylhydrazon*, $S[C_6H_4NHN : C(CH_3)(C_6H_5)]_2$ (F. 170° unter Zers., weifs, krystallinisch, l. in h. A.), mittels Acetophenon. — 4. *Acetylthiophenylhydrazin*, $S(C_6H_4NHNH.C_2H_3O)_2$ (F. 170—171°, weifse Nädelchen aus Chlf.), mittels Essigsäureanhydrid. — 5. *Tetraphenylthiodisulfosemicarbazid*, $S(C_6H_5NH.NHCSNHC_6H_5)_2$ (F. 180—182°, Nädelchen aus h. A.), mittels Phenylsenföl. — 6. *Thionylthiophenylhydrazon*, $S(C_6H_4NH.N : SO)_2$ (F. 187°, gelbes, krystallin. Pulver, wl. in A.), mittels Thionylanilin. — Durch Behandeln von Thioanilin mit Thionylchlorid entsteht das *Thionylthioanilin*, $S(C_6H_4N:SO)_2$ (F. 110°, rotgelbe Prismen, l. in Bzl.). (A. **270**. 148—54. 4/6. [17/11. 91.] Aachen. Techn. Hochsch. Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

G. Pulvermacher, *Bemerkung über Mandelsäureamid.* Die Arbeit von MICHAËL und JEANPRÊTRE (**92**. II. 72) gab Veranlassung, TIEMANN und FRIEDLÄNDER's, sowie BIEDERMANN's Angaben zu kontrollieren. BIEDERMANN's nachgelassenes Präparat schm. bei 132°, Salzsäure bildet aus Mandelsäurenitril nur spurenweise Amid, hauptsächlich das bei 194° schm. Kondensationsprod. $C_{15}H_{13}NO_2$. (B. **25**. 2212—13. 25/7. [11/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.] WAGNER.

W. P. Wynne, *Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acet-o-toluidid und*

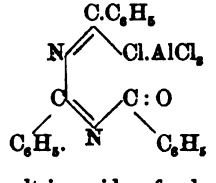
Acet-p-toluidid. Behandelt man eine Lösung von Acet-o-toluidid in der fünffachen Menge CS_2 mit einem Teil Sulfurylchlorid, so entsteht fast ausschließlich *1:2:5-m-Chloracet-o-toluidid.* Durch Hydrolyse von reinem 1 : 2 : 5-dichlortoluolsulfonsaurem Kalium erhaltenes *1 : 2 : 5-Dichlortoluol* hat K_{770}. 200° und liefert bei Sulfonierung mit 10%iger Anhydroschwefelsäure bei 70—100° eine einzige Sulfonsäure, deren Bariumsalz 1, deren Natriumsalz $1^1/_2$ Mol. W. enthält, deren Kaliumsalz wasserfrei ist, u. deren bei 43° schm. Chlorid, $C_6H_2(CH_3)Cl_2.SO_2Cl$, große Tafeln bildet.

Bei Behandlung von Acet-p-toluidid, welches in CS_2 suspendiert ist, mit der gleichen Menge Sulfurylchlorid, entsteht als Hauptprodukt *1 : 3 : 4-m-Chloracet-p-toluidid* neben geringen Mengen von 1:3:4 5-Dichloracet-p-toluidid und Tri- u. Tetrachlorderivaten. Die entsprechenden Chlortoluidine wurden nach SANDMEYER's Methode in Chlortoluole verwandelt und letztere durch fraktionierte Destillation, zum Teil auch durch fraktionierte Sulfonierung getrennt. p-Chlortoluol wird fast ausschließlich durch 100%ige H_2SO_4, 1:3:4-Dichlortoluol durch H_2SO_4 mit 5% SO_3, u. 1:3:4:5-Trichlortoluol durch H_2SO_4 mit 10% SO_3 bei Temperaturen unter 100° sulfoniert. Die aus 1:3:4-Dichlortoluol entstehende Sulfosäure bildet ein Bariumsalz mit zwei, ein Natriumsalz mit je einem Mol. W., ein wasserfreies Kaliumsalz u. ein bei 82° schm. Chlorid, $C_6H_2(CH_3)Cl_2.SO_2Cl$, welches Säulen bildet, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Bei der Hydrolyse des Kaliumsalzes wird 1:3:4-Dichlortoluol, K_{764}. 207° erhalten. Die aus 1:3:4:5-Trichlortoluol entstehende Sulfosäure bildet ein Bariumsalz mit einem, ein Natriumsalz mit $^1/_2$ Mol. W., ein wasserfreies Kaliumsalz und ein in kurzen Nadeln krystallisierendes Chlorid, $C_6H(CH_3)Cl_2.SO_2Cl$, F. 88°. Durch Hydrolyse des Kaliumsalzes entsteht 1:3:4:5-Trichlortoluol, F. 42,5°, K_{768}. 245,5—247°, welches bei der Oxydation mit verd. HNO_3 die entsprechende bei 203° schm. Trichlorbenzoësäure liefert. — Es entspricht demnach die Wirkung des Sulfurylchlorids der von LELLMANN und KLOTZ beschriebenen Einw. von Chlor auf Acet-o- u. Acet-p-toluidid.

o-Chlortoluol scheint bei Sulfonierung mit 100%iger H_2SO_4 bei 60° nur eine Sulfosäure zu geben, deren Bariumsalz 2, deren Natrium- und Kaliumsalz $^1/_2$ Mol. W. enthält, und deren bei 59° schm. Chlorid, $C_6H_3(CH_3)Cl.SO_2Cl$, lange, flache, unregelmäßig entwickelte Säulen bildet. m-Chlortoluol giebt ebenfalls nur eine Sulfosäure; das Barium- und Natriumsalz hat 1 Mol. W., das Kaliumsalz ist wasserfrei, das Chlorid, $C_6H_3(CH_3)Cl.SO_2Cl$, bildet rhombische Säulen und schm. bei 53°. p-Chlortoluol wird durch 100%ige H_2SO_4 weniger leicht sulfoniert als seine Isomeren und giebt zwei von einander noch nicht vollständig getrennte isomere Sulfosäuren, deren eine ein Sulfonamid liefert, welches mit dem von HEFFTER beschriebenen 1:2:4-p-Chlortoluol-o-sulfonamid identisch ist. (LChS. [16/6.*]; ChN. **66**. 35—36.)

BODLÄNDER.

P. Eitner und **F. Krafft**, *Über den Mechanismus der Tricyanidbildung aus Nitrilen und Säurechloriden bei Gegenwart von Chloraluminium.* Es wurde früher mitgeteilt (**90**. II. 442), daß Kyaphenin nicht ohne weiteres aus $C_6H_5.COCl$, $C_6H_5.CN$ und $AlCl_3$ entsteht. Vielmehr entsteht ein gelber Krystallbrei, der mit W. Dibenzamid liefert. Es zeigte sich nun, daß der gelbe Körper die Formel eines Additionsprod. der Komponenten:



hat. Mit gesättigtem alkoh. NH_3, besser mit NH_4Cl entsteht daraus Kyaphenin und zwar mit 60% vom berechneten. In den Fällen, wo die Tricyanidbildung ohne Zusatz von NH_3 — als NH_4Cl — gelingt, wird dies vom Nitril durch dessen Verseifung geliefert. Je trockner die Materialien, um so weniger Tricyanid wird gebildet. — Das bei der Darst. von Methyldiphenyltricyanid gefundene Nebenprod. (KRAFFT und KÖNIG **90**. II. 442) ist ein Ad-

ditionsprod. von Methyldiphenyltricyanid mit $AlCl_3$, wie durch Synthese festgestellt wurde. Die Frage nach der Entstehung des *Methyldiphenyltricyanids* halten Vff. trotz PINNER (**92**. I. 987) noch für offen. (B. **25**. 2263—69. 25/7. [11/7.] Heidelberg. KRAFFT's Lab.) WAGNER.

Hans Alexander, *Reduktion des Cumarons.* Eine sd. Lsg. von Cumaron in 5 Tln. A. geht durch Na teils in *Hyrdrocumaron*, $C_6H_4<^{CO}_{O}>CH_2$, Öl, K. 188 bis 189°, D^{22}_{22}. 1.06488, teils in *o-Äthylphenol* über. (B. **25**. 2409—11. Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. J. Sudborough, *Über isomere Umwandlungen in der Stilbenreihe.* Wie Desoxybenzoin gehen auch Methyl, Äthyl u. Benzyldesoxybenzoin durch PCl_5 in Chloride über. Das flüssige *Methylchlorstilben* u. ebenso ZININS öliges *Chlorstilben* gehen bei der Destillation oder bei längerem Kochen unter Rückfluß krystallisierte Körper, F. 117—118°, bezw. F. 54°. Die DD. sind dieselben wie bei den flüssigen Verbb., die Molekulargröße in Lsg. ist noch nicht festgestellt. *Cetyldesoxybenzoin*, $C_6H_5.CH(C_{16}H_{33}).COC_6N_5$, schm. bei 76° und hat K. etwa 430°. (B. **25**. 2237—39. 25/7. [9/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über einige Derivate des Desoxybenzoins. p-Chlordesoxybenzoin*, $C_{14}H_{11}OCl$, F. 133°, giebt mit CS_2 *p-Chlordesaurin*, $C_{15}H_9SOCl$, F. 280°, l. in H_2SO_4 mit violetter Farbe und mit Benzylchlorid *monobenzyliertes Desoxybenzoin*, $C_{14}H_{10}OCl(C_7H_7)$, Nadeln aus h. A., F. 138°. Eine Dibenzylverb. entstand ebensowenig wie beim Desoxybenzoin selbst. *p-Nitrodesoxybenzoin*, $C_{14}H_{11}NO_3$, Prismen, F. 145°, soll noch auf sein Verhalten gegen CS_2 und Benzylchlorid geprüft werden. (B. **25**. 2239—42. 25/7. [9/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

N. Collie und **W. S. Myers**, *Die Darstellung von Pyridinderivaten aus dem Lakton der Triacetsäure.* Bei weiterer Untersuchung des Prod., welches COLLIE (**91**. II. 344) durch die Einw. von NH_3 auf das Lakton der Triacetsäure erhalten hatte, ergab sich, daß dasselbe wahrscheinlicher ein *αγ-Dihydroxy-α-pikolin* als die damit isomere Imidodiketoverb. ist. Der Ersatz von Sauerstoff durch Chlor gelang mit Hilfe von Phosphoroxychlorid; das Prod. besaß alle Eigenschaften eines Dichlorpikolins u. ging, mit W. über Zinkstaub geleitet, in das bei 128—129° sdd. α-Pikolin über. F. der Platin- und Golddoppelchloride u. des Pikrats aus dem synthetischen Alkaloid 221—222°, 186—187° u. 172—173° (sämtlich korr.), waren beträchtlich höher, als von früheren Autoren angegeben wurde; es wurden aber Substanzen von gleichem F. aus reinem α-Pikolin dargestellt, welches durch Erhitzung von Pyridinmethyljodid gewonnen worden war. Das Platinchlorid einer Probe von Pikolin aus Knochenöl hatte F. 210—211°, u. dieser F. konnte auch durch zwanzigmalige Umkrystallisierung nicht erhöht werden. (LChS. [16/6.*]; ChN. **66**. 33.) BODLÄNDER.

Carl Mohrberg, *Über Cephalanthin.* Zur Darst. benutzte Vf. das Verf. nach CLAASEN (**89**. II. 288) in der Modifikation, daß er die Rinde zuerst mit dest. W. auskochte und darauf das Behandeln des Preßrückstandes mit Kalkwasser folgen ließ. Das wss. Extrakt wurde behufs Darst. des Gerb- und Bitterstoffes einer fraktionierten Fällung mit Bleiacetat, bezw. Bleiessig unterworfen. Der erste durch teilweisen Bleiacetatzusatz bewirkte Nd. bestand hauptsächlich aus den Bleiverbb. der Farbstoffe u. des Cephalanthins, die nachfolgende Fällung aus gerbsaurem Blei, und der aus dem neutralen Filtrate vom letzteren durch Bleiessig erhaltene Nd. aus Saponinblei. Das Cephalanthin kann entweder durch Auskochen des Pb-Nd. mit A. oder durch Digerieren seiner Pb-Verb. mit verd. NH_3, Fällen der Farbstoffe mit Baryt u. Versetzen des Filtrates mit HCl bis zur schwach sauren Rk. gewonnen werden, wobei das Cephalanthin sich ausscheidet. Die Hauptmenge desselben verbleibt in den Preß-

kuchen, die mit Kalkhydrat ausgekocht werden. Die Auszüge dampft man auf das halbe Volum ein, leitet CO_2 durch die Fl. und fällt das Cephalanthin mit HCl aus. Die weitere Reinigung geschieht durch Erschöpfen des Nd. mit A.-Ä. und Eintragen der konz. alkohol. Lsg. in W. Das Cephalanthin schmeckt noch in Verd. von 1: 15 000 intensiv bitter, ist ll. in A., Essigäther, NH_3-Lsg. und Natronlauge, wl. in h. u. k. W., Ä., Chlf., unl. in Bzl. u. PAe. Es verhält sich Alkalien gegenüber wie eine schwache Säure, vermag selbst CO_2 aus den Carbonaten zu verdrängen u. wird aus den Lsgg. durch Säuren gefällt. Das Cephalanthin (bei 110° getrocknet) sintert schon bei 177° zusammen und schm. bei 178,9° C. (korr. 180,1° C.). In alkal. Lsg. ist $[\alpha]_D = 20{,}25°$. Die Zus. des Cephalanthins ist $C_{22}H_{34}O_6$. Konz. H_2SO_4 färbt es orange, konz. HCl beim Verdampfen schön violett, Vanadinschwefelsäure rosa, verd. Gallensäurelsg. und konz. H_2SO_4 bei 70° rot, später violett. Auch α-Naphtol, bezw. Thymol-H_2SO_4 färbt die Verb. violett, bezw. rotviolett. Durch Säuren wird das Cephalanthin in Zucker, $C_6H_{12}O_6$ (Phenylglycosazon, F. 196—198° C.) u. *Cephalanteïn*, $C_{16}H_{22}O_3$, gespalten; letzteres hat den Charakter einer Säure, ersteres ist ein Glykosid.

Die aus der Cephalanthusrinde bei der Darst. des Cephalanthins auftretenden Nebenprodd. bestehen: 1. Aus *Cephalanthusgerbsäure*; dieselbe, ein rötlich-gelbes Pulver, in A. u. w. W. ll., färbt sich mit Eisenoxydsalzen grün. Ihr Filtrat von den durch Leim- u. Alkaloidlsgg. erzeugten Ndd. giebt mit Fe_2Cl_6 u. Natriumacetat einen blau violetten Nd. Die Gerbsäure muſs als ein Gemisch von zwei Körpern angesehen werden, von denen der eine durch Leim und Alkaloide fällbar, also „echte Gerbsäure" ist. Der andere Körper scheint mit dem Cephalethin von Claasen identisch zu sein, während jene glykosidischer Natur ist. — 2. *Aus Cephalanthussaponin.* Dasselbe gehört, wie Quillajasäure, Quillajasapotoxin und dergl., zu den Giften, welche Blutkörperchen auflösen; jedoch ist seine Toxicität nicht bedeutend.

Vf. hat das Cephalanthin hinsichtlich seiner pharmakologischen Eigenschaften geprüft. Es ist sowohl bei subkutaner, als auch namentlich bei intravenöser Applikation für Warmblüter giftig; die Dosis letalis (intravenös) beträgt 0,18—0,20 g pro Kilogramm Körpergewicht, subkutan ist sie nur um weniges gröſser. Die Vergiftungserscheinungen bestehen in erster Linie in einer Zers. des Blutes, wie sie so hochgradig nur bei den echten Blutgiften wie Sapotoxin, Cyklamin, Solvin, Gallensäuren und bei Toluylendiamin vorkommen. Die Blutkörperchen lösen sich, ihr Farbstoff geht zunächst als Oxyhämoglobin ins Serum und in den Harn, dann wird er zu Methämoglobin umgewandelt. Es treten Krämpfe, Erbrechen und Lähmungen auf; die enorme Vermehrung der Gallenbildung veranlaſst Gelbsucht. Vor der Blutzers. treten Magendarmbewegungen auf, beeinfluſst aber weder das Herz, noch den Nervus vagus, noch das vasomotorische Zentrum. Vom Toluylendiamin unterscheidet sich das Cephalanthin dadurch, daſs das erstere in den Blutkörperchen selbst Methämoglobin bildet. Das letztere ist auch nicht mit dem roten Blutlaugensalz in eine Gruppe von Giften zu stellen. Das bei der Cephalanthinvergiftung in der Leber abgespaltene Eisen wird zum Teil von der Milz, von den Lymphdrüsen und Knochenmark aufgefangen, um später wieder zur Blutbildung verwendet zu werden, zum Teil wandert es in die Niere. (Arb. Pharmakol. Inst. Dorpat **8**. 20—50. Laboratorium von Prof. Kobert.) Proskauer.

Arthur Baron Engelhardt, *Einiges über Hyänanchin.* Nach den Unterss. von Ramm und Mankowsky ist die pharmakologische Wirkung der N-freien, chemisch indifferenten, bitter schmeckenden Stoffe keineswegs eine einheitliche, sondern man hat mindestens drei Gruppen zu unterscheiden: 1. gänzlich unwirksame, wie Bryonin und Salicinereïn; 2. stark giftige, wie Bryonidin, die zwei Urechitessubst. und das Exostemin; 3. solche mit milder therapeutisch verwertbarer Wirkung, wie cetrar-

saures Natron. Vf. hat den Bitterstoff der Hyänanche globosa studiert. Die Früchte der Pflanze, welche eine wenig bekannte Spezies der Buxeae ist, wird zum Vergiften der Hyänen verwandt; die Pflanze ist im Süden Afrikas einheimisch. Eingehende chemische Unterss. über dieselbe hat bereits HENKEL (Ar. 1858. 16) veröffentlicht. Verfährt man zur Darst. des Hyänanchin genannten Bitterstoffes nach der Vorschrift von HENKEL unter Benutzung von reichlichen Mengen von A. zur Reinigung der Verb., so kann man dieselbe leicht krystallinisch erhalten. Das Hyänanchin ist weder ein Glykosid, noch Alkaloid, noch Säure, sondern wie das Pikrotoxinin ein trotz seiner Giftigkeit indifferenter Bitterstoff. Die kleinste letale Dosis pro Kilogramm Katze beträgt 3 mg. Der Gehalt der Fruchtschalen an Bitterstoff beträgt nicht über 3%, derjenige der Samen 0,75%. Der bittere Geschmack ist noch bei einer Verd. von 1 : 20 000 wahrnehmbar.

Seiner pharmakologischen Wirkung nach gehört das Hyänanchin zu den Krampfgiften, ist im System dem Strychnin verwandt, greift jedoch das Gehirn stärker wie dieses an. Auch im gewöhnlichen Buchsbaum (Buxus sempervirens) findet sich ein Krampfgift, welches nach RINGER u. MURRELL unter Tetanus u. spinaler Lähmung tötet. Mit den von RAMM unters. Bitterstoffen teilt das Hyänanchin aufser dem bitteren Geschmack und der krampfmachenden Wirkung auch noch die Eigenschaft, den Magendarmkanal zu erregen und reflektorisch Speichelfluſs zu veranlassen. Ein Toxalbumin, analog dem Ricinussamen scheint sich in der Hyänanche nicht zu befinden. Das mit Alkoholäther erschöpfte Samenpulver erwies sich für Warmblüter als ungiftig. Mit dem Hyänanchin scheint das Hurin aus Hura crepitans groſse Ähnlichkeit zu haben. (Arb. d. Pharmakol. Inst. Dorpat **8**. 1—19. Laboratorium d. Prof. KOBERT.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Carl von Noorden, *Über die Ernährung des kranken Menschen mit Albumosepepton.* Der Beweis, daſs Albumose und Pepton in der Ernährung des Menschen auch dann den Körper vor N-Verlust schützen, wenn die gleichzeitig gereichte Eiweiſsmenge sehr klein ist und unter dem Schwellenwert des Eiweiſsbedürfnisses zurückbleibt, stand bisher aus. Auf Veranlassung des Vfs. hat daher DEITERS die Verss. mit DENAEYER's Fleischpepton ausgeführt, u. zwar bei zwei Rekonvaleszenten. Die beiden Verss. bewiesen, daſs das Albumosegemisch des genannten Präparates in einer dem Bedürfnis der Krankendiätetik vollauf genügenden Weise die Fleischnahrung ersetzen kann, u. zwar auch neben höchst kärglicher Eiweiſsnahrung. Das Resultat kann man auch für alle dem DENAEYER'schen Pepton ähnlich zusammengesetzte Präparate als giltig erachten. (TMon. **6**. 271—74. Juni. Berlin.) PROSKAUER.

P. Balzer, *Klinische Untersuchungen über Phenocollum hydrochloricum.* Die Unterss. erstrecken sich auf die antifebrile, antirheumatische und antineuralgische Wirkung des Phenocolls und auf den Einfluſs bei Gesunden auf die N-Ausscheidung u. den Puls. Die N-Ausscheidung wird bei Gesunden in bedeutendem Grade gesteigert. (TMon. **6**. 289—92. Juni. Zürich.) PROSKAUER.

Faber, *II. Bericht über die Wirkung des Hydrastinins.* Vf. hat das Hydrastinin in seiner Anwendung in der Gynaekologie unters. u. gefunden, daſs die Verb. sicher den schwangeren Uterus zu Kontraktionen reizt. Das Hydrastinin ist in der Praxis in subkutaner Anwendungsweise der internen vorzuziehen. (TMon. **6**. 332—37. Juli. Oppeln.) PROSKAUER.

Jänicke, *Über Methylviolett bei Diphtherie.* Das Methylviolett besitzt den LÖFFLER'schen Diphtheribacillen gegenüber tödlich wirkende Eigenschaften, weshalb Vf. Einpinselungen der erkrankten Stellen mit Lsgg. des Farbstoffes empfiehlt. Das

Haftenbleiben desselben in den Pseudomembranen und in dem Epithel der Mundschleimhaut hält lange vor, wodurch eine entsprechende andauernde antiseptische Wirkung verbürgt wird; zudem ist das Mittel ungiftig. (TMon. **6**. 340—44. Juli. Görlitz.) PROSKAUER.

Max Stark, *Ein seltener Fall von Anilinvergiftung.* Die Vergiftung betraf einen Arbeiter, welcher damit beschäftigt war, Toluidin aus einem offenen Reservoir zu schöpfen, wobei er die Dämpfe einatmete. Da er durch äußere Umstände längere Zeit unter dem Einflusse der Dämpfe, die an seinen Kleidern und Händen anhafteten, blieb, so wurde die Intoxikation eine intensive; die Genesung trat erst nach fünf Wochen ein. Es hatte sich Strangurie u. Bluturin eingestellt. (TMon. **6**. 376—77. Juli. Köln-Ehrenfeld.) PROSKAUER.

Heinrich Paschkis und **Fritz Obermayer**, *Pharmakologische Untersuchungen über Ketone und Acetoxime.* Es wurde die pharmakologische Wirkung einer Reihe von Ketonen mit der ihrer Oxime verglichen.

Ketone	Frosch	Meerschweinchen	Hund	Acetoxime	Frosch	Meerschweinchen	Hund
Aceton	0,5 ohne Wirkung.		2 g ohne Wirkung, kleine Steigerung des Blutdruckes.	Acetoxim	0,06 subkutan, Narkose.	0,5 vorübergehende Betäubung mit Lähmungserscheinungen.	1,0 subkutan u. 2 g per os, ohne Wirk. 1,5 g intravenös, keine deutliche Wirkung.
Diäthylketon	0,05 leichte Narkose, Tod.		0,8 wirkungslos, 0,5 g intravenös geringe Drucksteigerung.	Diäthylacetoxim	0,06 Narkose, Tod etwas später als beim Keton.	0,5 subkutan, Narkose, Verlangsamung von Respiration u. Puls; Tod.	0,8 subkutan Aufregung, Bewegungstrieb. 0,8 intravenös. Sinken des Blutdruckes, Herzlähmung.
Methylnonylketon	0,03 Abnahme der Reflexe, Trägheit (tagelang anhaltend).		1,0 wirkungslos, 0,32 intravenös, vorübergehende starke Erniedrigung d. Blutdruckes.	Methylnonylacetoxim	0,03 vorübergehende geringe Trägheit.		0,5 subkutan wirkungslos, 0,7 intravenös vorübergehendes geringes Sinken des Blutdruckes.
Methylphenylketon		0,5 subkutan, Betäubung, Tod.	Intravenös, Schlaf, Sinken des Blutdruckes und beschleunigte und unregelmäßige Atmung; subkutan kein Schlaf, sondern Trägheit.	Methylphenylacetoxim	0,05 vollständige Narkose mit Erlöschen der Reflexe.		0,6 subkutan wirkungslos, 0,6 intravenös wirkungslos.

Ketone	Frosch	Meerschweinchen	Hund	Acetoxime	Frosch	Meerschweinchen	Hund
Campher	Allgemeine Paralyse mit krampfhaften Zuckungen, Reflexe erhalten.		Keine deutliche Veränderung, Wirkung auf das Herz des Säugetieres nicht nachweisbar.	Campheroxim	Schon 0,3 Tod, Paralyse u. erhöhte Reflexerregbarkeit. Anfallsweise Krämpfe, Tod und Lähmung.	0,3 subkutan Unruhe, Bewegungstrieb, krampfhafte Muskelkontraktion, Schreien, Tod.	1,0 subkutan wirkungslos, 0,5 intravenös vorübergehend, Blutdruck herabsetzend, leichte zentrale Vaguswirkung.

Die Wirkung des Hydroxylamins geht den Oximen vollständig ab, und namentlich konnte keine Veränderung des Blutfarbstoffes nachgewiesen werden; es ist deshalb nicht anzunehmen, dafs die Ketoxime im Organismus Hydroxylamin abspalten. Die Ketone wirken im allgemeinen ähnlich wie die Alkohole, und es scheint, dafs die Anzahl der Äthylgruppen den wesentlich bestimmenden Einfluſs ausübt. Auch die Acetoxime haben im allgemeinen ähnliche Wirkungen wie die Alkohole (Narkose. zuweilen Rausch, Herabsetzung des Blutdrucks). Der Eintritt der Oximidogruppe in das Keton hat keinen wesentlichen Einfluſs auf die pharmakologische Wirkung. (MCh. **13**. 451—66. [5/5.*]; Wien. Lab. für mediz. Chemie.) BODLÄNDER.

Emanuel Formanek, *Über den Einfluſs heifser Bäder auf die Stickstoff- und Harnsäureausscheidung beim Menschen.* Aus drei an verschiedenen Personen angestellten Versuchsreihen wird der Schluſs gezogen, dafs beim Menschen nach einem heifsen Luft- und Dampfbade die Stickstoffausscheidung, resp. der Stickstoffumsatz nur in sehr geringem, kaum wahrnehmbarem Maſse gesteigert wird, dafs nach zwei heifsen Bädern dagegen am zweiten Badetage die Steigerung des Stickstoffumsatzes sehr merklich ist, und dafs diese Steigerung auch noch an dem nächstfolgenden Tage anhält. Dieselbe Wirkung hatten auch mehrere kurz nach einander genommene heifse Wannenbäder. Die Harnsäureausscheidung zeigte ein gleiches Verhalten wie die Stickstoffausscheidung. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von HORBACZEWSKI fand der Vf., dafs sich die Zahl der weifsen Blutkörperchen nach heifsen Bädern wesentlich erhöht. (MCh. **13**. 467—81. [7/4.*]. Prag. Böhm. Univ.) BODL.

A. Schneegans und **J. v. Mering**, *Über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und hypnotischer Wirkung.* Die primären *Alkohole* wirken weniger narkotisch, als die sekundären, und letztere weniger als die tertiären. Die Alkohole wirken im allgemeinen um so stärker, je länger die unverzweigte C-Kette ist, die sie enthalten. Bei den tertiären Alkoholen ist die Wirkung abhängig von der Art der Alkoholradikale, welche mit dem tertiären C-Atom verbunden sind; ist nur das Radikal CH_3— vertreten, wie beim Trimethylcarbinol, so ist die Wirkung eine relativ schwache, gröfser ist sie, wenn ein C_2H_5— eintritt, und nimmt zu mit der Anzahl der mit dem tertiären C-Atom verbundenen C_2H_5-Gruppen.

Die durch primäre Alkoholradikale einfach und mehrfach *substituierten Harnstoffe* wirken nicht narkotisch, wohl aber die mit tertiären Alkoholradikalen versehenen Harnstoffe; hier gilt wiederum das Gesetz, dafs ein mit dem tertiären C-Atom verbundenes C_2H_5 stärker wirkt, als CH_3—. Daher besitzen die mit tertiärem Butyl substituierten Harnstoffe eine geringere hypnotische Wirkung, als diejenigen, welche tertiäres Amyl-$C(C_2H_5)_3$ enthalten.

Die *Pinakone* wirken narkotisch; Methylpinakon in geringem Grade, nicht mehr wie A., Methyläthylpinakon stärker u. Diäthylpinakon (Propiopinakon) am stärksten. Die *Säuren der Fettreihe* besitzen keine narkotische Wirkung, ausgenommen und einzig und allein die Dimethyläthylessigsäure, die ein tertiäres C-Atom besitzt. Zur praktischen Anwendung als Schlafmittel eignen sich von den untersuchten Substanzen nur der tertiäre Amylalkohol (Amylenhydrat) und der tertiäre Amylharnstoff, CO. $NH_2.NH.[(CH_3)_2C_2H_5]$. (TMon. **6**. 227—32. Juli.) PROSKAUER.

Richard v. Engel, *Über die Mengenverhältnisse des Acetons unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen.* Zur Acetonbestimmung benutzte Vf. die von LIEBEN empfohlene Jodoformüberführung und titrimetrische Messung des gebrauchten Jods. Betreffs der Befunde bei sogenannter physiologischer Acetonurie bestätigt Vf. die Angaben von JACKSCH. Auch überall dort, wo reichlicher Eiweifszerfall stattfindet, gleichgiltig ob solcher durch überreiche Zufuhr eiweifshaltiger Nahrung vor sich geht oder durch völligen Mangel einer solchen oder bei schweren Kachexien eintritt, gewinnt die Menge des im Harne erscheinenden Acetons eine beträchtliche Höhe. Bei Diabetes konnte Vf. in zwei Fällen 0,5149‰, bezw. 2,3184 g pro die im Harn konstatieren. Einnahme von Natrium carbon. änderte die Acetonmengen nur unwesentlich, wogegen die Einführung von eiweifsarmer, kohlehydratreicher Nahrung eine Verminderung des Acetons und auch der Acetessigsäure hervorbrachte. Vf. fand konform den Angaben von JACKSCH eine nachweisbare Erhöhung der Acetonausscheidung als konstanten Begleiter des Fiebers in akuten Krankheiten; jedoch liefsen sich bestimmte Beziehungen zwischen Höhe des Fiebers und der Acetonausscheidung für alle febrilen Affektionen nicht nachweisen. Das gleichmäfsigste Verhalten zeigte Typhus abdominalis. Vf. berichtet noch über Acetonbefunde bei Perityphlitis mit peritonischem Exsudate, bei Pleuritis serosa, fiebernder Bronchitis und Tuberkulose. In einem Falle chronischer Bleivergiftung wurde auch starke Acetonurie konstatiert, ebenso bei chronischer Morphiumvergiftung, in der das rapide Auftreten sehr bedeutender Acetonmengen, vom Morgen zum Nachmittage, beobachtet werden konnte. Die Erscheinung ist der Ausdruck plötzlich weitgehenden Eiweifszerfalles, als Anzeichen, dafs in dem durch den Morphiumabusus kachektisch gewordenen Organismus höchst deletäre Vorgänge sich abzuspielen begannen. Auch im Hungerzustande scheidet der Mensch reichlich Aceton durch den Harn aus. (Z. klin. Med. **20**. 514—33. [7/6.] Prag. Med. Klinik von Prof. JACKCH.) PROSKAUER.

E. Hoffmann, *Verhalten des Dünndarmsaftes bei akutem Darmkatarrh.* Der Dünndarmsaft von gesunden Hunden wirkt sowohl diastatisch auf Amylum als invertierend auf Rohrzucker. Auch der Darmsaft von Hunden mit akutem Darmkatarrh wirkt fermentativ, doch scheint es, als ob die fermentative Wirkung des Darmsaftes kranker Tiere zeitlich hinter der der gesunden zurückbleibt. Bei der Wirkung des Darmsaftes auf Rohrzucker folgt auf die Inversion eine Reversion. Dieselbe tritt bei gesunden Hunden deutlicher hervor als bei kranken. (Inaug. Diss. Dorpat 1891; CPh. **6**. 214. 2/7.) SACHSSE.

J. Geppert, *Kohlenoxydvergiftung und Erstickung.* Die Verss. sollten entscheiden, ob die CO-Vergiftung lediglich als eine Erstickung infolge der Verdrängung von O aus dem Blute aufzufassen sei, und in wie weit die Atmungserscheinungen bei jener Intoxikation von denen bei langsamer Erstickung differieren. Es stellte sich heraus, dafs die Rkk. des Atemzentrums bei Atmung sauerstoffarmer Luft ganz verschieden von denen bei Vergiftung mit CO sind; in ersterem Falle sucht die Atmung den Lungen mehr Luft zuzuführen, bei der CO-Vergiftung fällt dies fort. Dem CO kommt eine spezifische Wirkung auf die Nervenzentra zu. (DMW. 1892. Nr. 19; Cm. **30**. 570—71.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Jos. Hartmann, *Über die Durchlässigkeit verschiedener Hautbekleidungsstoffe für Wärme.* Durch Verss., welche in einem besonders zu diesen Bestimmungen geeigneten, selbstkonstruierten App. unternommen wurden, wurde konstatiert, daſs die Wärmedurchlässigkeit der verschiedenen Gewebe nur in geringem Grade von dem Stoffe, aus dem sie gewoben sind, abhängt, in stärkerem Maſse hingegen von der Art, wie sie anliegen, u. wie sie gewoben sind. Die Wärmedurchlässigkeit ändert sich, sobald das Gewebe faltig aufliegt oder aus mehreren Schichten besteht. Es sind also, wie dies in der Physiologie bereits als geltend besteht, die in den Maschen des Gewebes eingeschlossenen kleinen Luftschichten, welche durch ihr geringes Wärmeleitungsvermögen den Wärmeschutz verleihen. Ein trockner Hautbekleidungsstoff wird die Körperwärme um so eher konservieren und daher zur Hautbekleidung um so geeigneter sein, eine je gröſsere Menge von Luft er ceteris paribus an der Oberfläche des Körpers ruhend festzuhalten im stande ist. (AH. **14**. 380—408. Zürich.) PROSKAUER.

Giuseppe Sartori, *Analysen von Stutenkäse.*

Wasser	19,756	22,090
Fett	36,706	35,900
Rohproteïn	37,825	36,063
Asche (ohne NaCl)	2,340	2,640
Kochsalz	3,260	3,164
	99,887	99,857

(Staz. **22**. 337—39. April. Brescia.) SACHSSE.

Moritz Boucherie und **Julius Leconte**, *Verfälschung von Butter durch Margarine.* In einer Denkschrift an die Kommission des französischen Abgeordnetenhauses zur Unterdrückung von Butterfälschungen besprechen Vff. die wichtigsten Verss. zum Nachweise und zur quantitativen Bestimmung der Margarine in Mischbutter. Zunächst weisen Vff. darauf hin, daſs die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in den Händen zweier angesehener Analytiker weit von einander abweichende Resultate bei völlig gleichen Proben ergeben hatte. Die oleorefraktometrische Methode von AMAGAT und JEAN leistet nach Erfahrung der Vff. nicht, was ihre Begründer versprachen, und gestattet nicht, 15, 20, ja selbst 30% Margarine in Mischbutter mit aller Schärfe nachzuweisen. Eine reine Naturbutter aus der Normandie ergab z. B. die geringe Ablenkung von 25°, aus welcher normal auf eine Beimischung von wenigstens 20% zu schlieſsen wäre. Gleich ungünstige, zweifelhafte oder gänzlich wertlose Resultate lieferten empirische Verss., wie diejenigen von BRULLÉ, LEZÉ, BACKAIRY, RUFFIN und die mikr. Prüfung; endlich erwies sich auch das Verf. von VIOLETTE, der ursprünglich nur mit Winterbutter arbeitete und die Provenienz nicht berücksichtigte, nur als ein Mittel, 20% Margarine nachzuweisen. (Forts. folgt.) (RFa. **65**. 176—81. 192—95.) HEFELMANN.

Bernhard Fischer, **A. Sartori** und **G. Runschke**, *Fälschungen in Deutschland.* (Schluſs des Jahresber. des städt. Untersuchungsamt Breslau.) *Weiſsbrot* war in einzelnen Fällen schlecht gebacken, im übrigen frei von giftigen Stoffen. — *Gemahlene Gewürze.* Pfeffer enthielt zu viel Asche oder war mit Palmkern-, Mais-, Roggen- und Weizenmehl verfälscht. — *Margarine* entsprach stets dem Kunstbuttergesetz vom 12. Juli 1887 und lieferte REICHERT-MEISSL-WOLLNY'sche Zahlen von 0,11—1,17. — *Milch* zeigte die üblichen Verfälschungen. Von einer präliminarischen Fettbestimmung nach MARCHAND ist das Untersuchungsamt zurückgekommen. Als Minimalgrenzen bei Vollmilch nehmen Vff. an: 11,5% für Trockensubstanz, 2,8% für Fett

und 1,027% für D. des Serums. — *Schweinefett.* Verfälschung durch Baumwollsamenöl wurde nur selten beobachtet. — *Rüböl.* Bei nachweislich reinen Rüböles verschiedener Provenienz schwankten die Verseifungszahlen zwischen 171,9 u. 181,1, die Jodzahlen zwischen 96,8 u. 114,5; der Grund dieser grofsen Schwankungen wurde nicht ermittelt. — *Küchenutensilien und Gebrauchsgegenstände* waren nur ausnahmsweise auf Grund des Gesetzes vom 5. Juli 1887. — *Blei- und zinnhaltige Gegenstände.* Becher für Kinder und namentlich Bierdeckel enthielten mehr als 10% Pb, nämlich bis 86,9%; aufserdem wurden Tassen von Zink angetroffen, über deren Zulässigkeit zwei medizinische Gutachten verschiedener Meinung waren. — *Weifsblechemballagen.* Die Verzinnung enthielt vorschriftmäfsig 99% Sn; Sn fand sich stets in mehr oder minder grofsen Mengen im Inhalt der Büchsen. Als frei von Sn erwies sich der Inhalt, falls — wie schon anderweit beobachtet wurde, d. Ref. — die Verzinnung innen mit einer dünnen Firnisdecke überzogen worden war. — *Kunstkaffee* wurde in Pulver- und Bohnenform in Breslau verkauft; derselbe ergab sich als Kolanufskaffee von der Zus.: 10,78% W.; 4,49% Asche; 10,31% Protein; 1,91% Fett; 32,70% Cellulose; 32,70% Extrakt. Caffein wurde nur qualitativ nachgewiesen. Der Geschmack war wenig ansprechend. (RFa. 5. 183—86. Breslau. Städt. Unters.-Amt.) HEFELMANN.

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* Verfälscht waren: *Milch, Butter, Gewürze, Melasse, Honig, Kaffee, Drogen, Platanensirup,* verdorben oder verfälscht: *Essig, Konserven in Weifsblechbüchsen* und *Thee.* — Das amerikanische Gesetz verlangt strengste Deklaration für alle gemischten Nahrungsmittel. (RFa. 5. 186. Boston.) HEFELMANN.

Fälschung *der Nahrungsmittel in Amerika.* Der ungenannte Vf. entwirft ein trübes Bild von dem grofsen Umfange, den die Fälschung der Nahrungsmittel in Amerika erreicht hat. *Gewürze* werden fast nur noch in Pulverform gehandelt, wodurch dem Fälscher ein weiter Spielraum gelassen wird. Fälschungen mit Mehlen, Schalen, Abfällen aller Art sind allgemein üblich geworden, daneben spielt die Aromatisierung solcher Beimischungen durch Essenzen eine bedenkliche Rolle. Ein New-Yorker Haus bringt jährlich allein 5000 Pfund Kokusnufsschalenpulver auf den Markt u. empfiehlt es unverblümt zur Darst. aller Gewürzpulver. Als *Kaffeeessenz* verkauft man gebrannte Melasse oder Gemische von Säuren u. Drogen. *Weinstein* enthält oft bis 5% Oxalsäure; *Weinessig* ist oft nur ein Gemisch von gewöhnlichem Essig mit Schwefelsäure. *Thee* wird mit Johannisbeerblättern, Wau, Steatit u. Kaolin verfälscht; „*Sago*" ist oft weiter nichts als Kartoffelstärke. *Würste* werden aus putridem Fleisch, Salpeter, Mehl etc. bereitet, *Orangenwein* aus Zucker, W., Citronen- und Weinsäure. Als *Honig* verkauft man Glykose, die man mit Pollenstaub bestäubt hat, um die Pollenkörnchen des natürlichen Honigs zu ersetzen. — Vf. berechnet, dafs jährlich für 360 Millionen Mark verfälschte Nahrungsmittel auf den amerikanischen Markt gelangen, und hofft Abhilfe von den neuen Nahrungsmittelgesetzen in einzelnen Staaten der Union. (RFa. 5. 186—87.) HEFELMANN.

Fälschungen *in der Türkei. Sogen. sibirische Butter.* Rufsland führt nach der Türkei viel Schmalzbutter unter dem Namen: sibirische Butter ein. Diese Schmalzbutter ist zumeist ein Gemisch aus geschm. Kuhbutter u. fremden tierischen Fetten wie Hammelschwanzfett (Couyrouck)und Rindsnierenfett (Tcherviche). Die granulöse Beschaffenheit der sibirischen Butter soll auf deren Gehalt an Couyrouck zurückzuführen sein. ZANNI fand die Zus. einiger sibirischer Buttersorten wie folgt: I. 50 Butter, 10 Sonnenblumenöl, 40 Couyrouck; II. 30 Butter, 50 Couyrouck, 10 Baumwollsamenöl, 10 Tcherviche; III. 70 Butter, 30 Couyrouck. (Die Methoden, nach welchen ZANNI diese Zus. dieser gemischten Fette ermittelt haben will, ist leider nicht angegeben. — Sibirische Schmalzbutter, die nach Leipzig in grofsen Mengen

eingeführt wird, erwies sich nach Unterss. des Ref. stets frei von fremden Fetten. D. Ref.) (RFa. **5**. 189—90.) HEFELMANN.

E. Mesnard, *Verfälschung von Santelöl.* Durch Anwendung von reiner Schwefelsäure kann man leicht erkennen, ob ein Santelöl rein oder mit einem anderen Öle (Cederöl, Cubebenöl, Copahuöl, Terbentinöl) verfälscht ist. Wenn das Öl rein ist, erhält man eine klebrige Fl., die rasch teigig wird und sich in eine feste, dem Glase anhängende M. umwandelt. Dieselbe hat eine graublaue oder grauliche Farbe. Bei Verfälschungen wird dagegen die harzige M. nicht ganz fest und behält eine dunkle Farbe. (Cr. **114**. 1546. [27/6.*].) SACHSSE.

Pharmazeutische Chemie.

R. Emmerich, *Oxychinaseptol oder Diaphterin, ein neues Antisepticum.* HELBING und PASSMORE (**92**. II. 117) hatten zunächst die Bezeichnung dieses Antisepticums mit zwei verschiedenen Trivialnamen als unpassend hingestellt. Vf. dagegen hält sowohl den Namen Oxychinaseptol, die kürzeste Form der Zusammenziehung von Oxychinolin und Aseptol (Phenolsulfonsäure), wie auch den Namen Diaphterin (von $\delta\iota\alpha\varphi\vartheta\varepsilon\iota\rho\omega$, vernichten) wegen der bakterienvernichtenden Wirkung des Mittels aufrecht. — Oxychinaseptol wird von LEMBACH u. SCHLEICHER in Biebrich am Rhein hergestellt. Die Konstitution der Verb. ist von HELBING und PASSMORE falsch angefaßt worden. Oxychinaseptol ist kein Kondensationsprod., sondern eine salzartige Verb. wie das Anilinphenolat von DALE und SCHORLEMMER: Phenol und Oxychinolin lassen sich leicht daraus regenerieren, und auch die antibakterielle Wirkung des Mittels spricht nach Ansicht Vfs. für seine Auffassung. — Endlich hebt Vf. hervor, daß KRONACHER keineswegs gefunden habe, daß Oxychinaseptol die Wundränder schwarz färbe, und jeder Nadelstich eine schwarze Spur hinterlasse, sondern daß im Gegenteil die Wunden bei der Behandlung mit diesem Mittel frisch u. schön aussehen. (PZtg. **37**. 382—83. München.) HEFELMANN.

E. Merck, *Das Oxychinaseptol (Diaphterin), ein neues Antisepticum.* Oxychinaseptol ist eine Verb. von 1 Mol. Oxychinolin mit 1 Mol. phenolsulfonsaurem Oxychinolin von der Formel:

$$HO—C_9H_6NH—O—SO_2—C_6H_4—O—NH.C_9H_6—OH.$$

Aus W. krystallisiert, bildet es bernsteingelbe, durchsichtige, hexagonale Säulen, welche sich gepulvert fast in jedem Verhältnisse, mindestens aber in gleichen Teilen W. l. F. 85°. Die Verb. ist bei 100° beständig u. spaltet sich erst weit über 200° in Phenol und Oxychinolin. Destilliert man die Verb., so geht bei 180—220° vorherrschend Phenol, dann bei 220—250° ein Gemisch von Oxychinolin und Phenol u. zuletzt bei 250—269° vorwiegend Oxychinolin mit Spuren Phenol über. Versetzt man wss. Diaphterinlsg. mit $FeCl_3$, so tritt Blaugrünfärbung ein, die auf Zusatz von HCl in Gelb umschlägt; Na_2CO_3 scheidet aus der wss. Lsg. Oxychinolin ab, während Phenol in Lsg. geht. Diaphterin ist l. in verd. A., swl. in k. abs. A., leichter in h. abs. A. — Im übrigen berichtet Vf. über die Verss. von EMMERICH (vgl. vor. Ref.) u. von KRONACHER. (Sep. v. Vf. [Juni.] Darmstadt.) HEFELMANN.

Nikolai Kruskal, *Über die Zusammensetzung der Ergotinsäure.* Nach VOSWINKEL (**91**. II. 766) soll die Sklerotinsäure nichts anderes sein, als Mannan. Wenn dies wahr ist, so kann auch die Ergotinsäure, welche nach KOBERT das Wirksame in der Sklerotinsäure ist, nur ein Kohlehydrat sein. Eine Ergotinsäure, von MERCK nach den Vorschriften ZWEIFEL's hergestellt, welche alle die Wirkungen in hohem Grade besaß, welche ZWEIFEL und KOBERT angegeben haben, enthielt 2,5% Asche; in ihrer wss. Lsg. ließ sich weder polariskopisch, noch chemisch direkt Zucker nach-

weisen. Dagegen wurde beim Kochen mit verd. Mineralsäuren eine Glykose gebildet, die aber nicht Traubenzucker ist. F. des MERCK'schen Präparates lag zwischen 154—158°. Die Elementaranalyse ergab 45,7% C, 6,38% H und 6,47% N. Die Ergotinsäure ist auch nicht mit der Sklerotinsäure von DRAGENDORFF und PODWYSSOTZKI identisch, welche andere Zahlen fanden. Die von letzteren aufgestellten Formeln waren $C_{12}H_{19}NO_9$, $C_{12}H_{19}NO_{10}$ und $C_{12}H_{15}NO_7$. Die vom Vf. für Ergotinsäure gefundenen Werte entsprechen der Formel $C_{15}H_{28}N_2O_{10}$. Die bei ihrer Spaltung entstehenden Substanzen besitzen keine pharmakologische Wirkung mehr. (Arb. d. Pharmakol. Inst. Dorpat **8**. 170—72. Lab. Prof. KOBERT.) PROSKAUER.

A. Grünfeld, *Beiträge zur Kenntnis der Mutterkornwirkung*. Die Unterss. erstreckten sich auf die Fragen, ob in der That der gangränöse Ergotismus auf Sphacelinsäure beruht, wie die Gangrän zu stande kommt, und ob dieselbe mit Rückenmarksveränderungen besonderer Art verbunden ist. Das Mutterkornpulver (Pulv. Sec. cornut. cum oleo) verändert sich, der Luft u. dem Lichte ausgesetzt, bald in seiner chemischen Zus., bei dem Fettreichtum des Präparates spielen wohl Ozonisierungsvorgänge bei dieser Umänderung eine Rolle. Aber auch das ungepulverte Mutterkorn erleidet bei der besten Aufbewahrungsmethode Einbuſse an seiner Wirksamkeit. Schon vom vierten Monate nach der Ernte an, d. h. vom November an, wirkt das Mutterkorn nicht mehr so, wie es im Juli oder August wirkt, gleichgiltig ob es zu dieser Zeit pulverisiert oder nicht pulverisiert aufbewahrt wurde. Vom März ab ist von der Wirkung des Mutterkorns meist nichts mehr übrig geblieben und daher von seiner innerlichen Verordnung bei Patienten nichts zu erwarten. Das Mutterkorn wirkt am besten und intensivsten, wenn es frisch vom Felde, noch bevor der Roggen geschnitten ist, gesammelt wird, und da genügen schon verhältnismäſsig minimale Dosen, um Intoxikationserscheinungen hervorzurufen; die Symptome beginnen sich schon nach etwa 6 Stunden auszubilden. Übereinstimmend mit diesen Resultaten ist auch das Auftreten der Mutterkornepidemien in Ruſsland. Dieselben beginnen und sind am grausamsten im Juli und August, und zwar in den Jahren, wo im vorhergehenden eine schlechte Ernte in dieser Gegend war. Das Volk ist dann nämlich gezwungen, den frischgeschnittenen Roggen des neuen Jahres sofort zu Mehl und zu Brot zu verarbeiten.

Die Mutterkornpräparate: Pulv. Sec. corn. spir. vini extract., Sklerotinsäure, sowie Ergotin. Bonjeau (Pharm. Germ. III) haben, obwohl sie die Gesamtmenge der Sklerotinsäure, resp. Ergotinsäure des Mutterkornes in unzers. Form enthalten, bei Darreichung per os absolut keine Wirkung auf den tierischen Organismus; dies geht auch aus den Verss. mit der Sklerotinsäure und Ergotinsäure hervor. Letztere zerlegt sich im Darmkanale, oder ihre Resorption ist eine so langsame, daſs die Giftwirkung nicht zu stande kommen kann. Die einzig wirksamen der vom Vf. untersuchten Präparate sind das Extrakt. cornutino-sphacelinicum, sowie die reine u. rohe Sphacelinsäure. Die rohe Sphacelinsäure wirkt am intensivsten und behält seine Wirksamkeit noch lange nach der Ernte, während das Extract. corn-sphacel. sich am schnellsten zers. und daher am schwächsten von allen dreien wirkt.

Schlieſslich führt Vf. die mit den einzelnen Präparaten erzielten Symptome an den verschiedenen Versuchstieren (Hähnen, Ferkeln, Schafen) auf. (Arb. d. Pharmakol. Inst. Dorpat **8**. 108—69. Lab. d. Prof. KOBERT.) PROSKAUER.

K. Micko, *Die Untersuchung von Peptonpräparaten*. Vf. beschreibt die Methoden zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile: W. wird in 2—5 g des Präparates zunächst bei 50—60°, dann bei 102—105°, ev. unter Verreiben mit Sand, bestimmt. Die Aschenbestimmung ist die auch sonst übliche. Zur Ermittlung des alkoh. Extraktes wird eine 5 g Trockensubstanz entsprechende Menge der Probe mit W. zu einem Sirup angerührt und in das zehnfache Vol. A. von 95% eingegossen;

zweckmäfsig setzt man der Probe Sand zu. Man zieht den Nd. mehrmals mit dem gleich starken A. aus, dest. den A. ab, dampft zum Sirup ein, nimmt mit dem 4—5fachen Vol. 95%igen A. auf, filtriert u. verfährt wie vorher. Diese Operationen wiederholt man, bis man eine klare Lsg. erhält. Letztere wird eingedampft, der Rückstand bei 100—102° getrocknet und gewogen. Dann l. man ihn in W. und bestimmt in einem Teil den N, im anderen die Asche. Zur Best. des koagulierbaren Eiweifses und des Unlöslichen werden 10 g Substanz in 300 W. gel., das unl. Gebliebene auf gewogenem Filter gesammelt. Das Filtrat kocht man auf und sammelt den Nd. ebenfalls auf tariertem Filter. Die Albumose fällt man aus der aufgekochten Lsg. von 5 g Substanz in 200 ccm W. mit Ammonsulfat und wägt den bei 105° getrockneten Nd. Das dem Nd. anhaftende $(NH_4)_2SO_4$ wird durch eine H_2SO_4-Bestimmung der in W. aufgenommenen Albumosen festgestellt. Will man die Albumosen von der Gelatine trennen, so benutzt man Kaliumquecksilberjodidlsg. (49,8 g KJ, 13,5 g $HgCl_2$ in 1 l W.), welche Albumose fällt. Das Filtrat hiervon kann man mit $(NH_4)_2SO_4$ behandeln und bestimmt, wie oben, die nun gefällte Gelatine. Den Peptongehalt des Präparates erhält man aus der Differenz der Trockensubstanz und der übrigen Bestandteile. Die N-Bestimmung geschieht nach KJELDAHL mit 25 ccm einer Lsg. von 200 g P_2O_5, drei Tropfen verd. $PtCl_4$, 0,1 g CuO in 1 l konz. H_2SO_4. (ZÖA. **46**. 1; VNa. **7**. 4—5.) PROSKAUER.

Eugen Dieterich, *Oleum Hyoscyami concentratum*. Das von LEMAIRE (PZtg. 1892. 209) veröffentlichte Verf. von XANTHOPOULOS zur Darst. konz. Pflanzenöle, welches in Perkolieren mit 50 Teilen Spiritus und hierauf folgender Extraktion mit einer äth. Olivenöllsg. (80 : 200) besteht, ist nach Vf. ein ungeeignetes. Zur Darst. von Hyoscyamusöl benutzt man eine Mischung von 100 Teilen Spiritus, 40 Teilen NH_3 und 360 Teilen Ä. pro Kilogramm Kraut. Die M. wird eine Stunde lang im Perkolator stehen gelassen und dann mit Ä. bis zur Erschöpfung der Substanz perkoliert. Den äth. Auszug bringt man mit 5000 Teilen Olivenöl in eine Blase und dest. den Ä. ab. Aus 100 g eines Krautes mit 0,159% Alkaloide, erhielt Vf. nach diesem Verf. 500 Teile Öl mit 0,158 g Alkaloiden, während 500 aus 100 desselben Krautes nach der Pharm. hergestelltes Öl nur 0,0101 g Alkaloide enthielten. (Hlf. 1891. 6—7. [Berlin 1892.].) PROSKAUER.

Eugen Dieterich, *Die Herstellung von Cantharidin und Spanischfliegenpflaster*. Das neue Verf. der Herstellung des Cantharidins besteht darin, die gepulverten Cantharidien mit H_2SO_4 (D. 1,838) und Essigäther (D. 0,902) 20 auf 1500 für 1 kg M. zu behandeln, hierauf mit $BaCO_3$ abzustumpfen und die so behandelten Cantharidien mit Essigäther zu extrahieren. Man dest. dann sowohl von den ausgezogenen Cantharidien als auch vom Auszug den Essigäther ab, läfst das Cantharidin aus dem Rückstand auskrystallisieren und reinigt es zuerst mit PAe., dann mit Weingeist (90%) und schliefslich mit Ä. Das Umkrystallisieren geschieht mittels Essigäther unter Beihilfe von Knochenkohle.

Die Ausbeute ist abhängig von den verarbeiteten Käfern: Lytta vesicatoria gab 0,3—0,45%, Epicauta Gorrhami (Japan) 0,45% und Mylabris Cichorii 0,9—1,3%. Zur Bereitung des Pflasters schm. man 100 Teile Olivenöl und 525 g gelbes Wachs zusammen und rührt hierzu eine Mischung von 1 Teil H_2SO_4 (1,838), 10 Teile A. (90%) und darauf 250 Teile fein gepulverte Cantharidien. Die M. wird 2 Stunden lang bei 60—70° unter öfterem Umrühren gehalten, worauf man schliefslich noch 2 g $BaCO_3$ und 6 Teile Weingeist (90%) hinzugiebt. (Hlf. 1891. 1—5. [Berlin 1892].) PROSKAUER.

R. Kobert, *Über Aluminium im Biere und seine pharmakologische Bedeutung*. Unter Bezugnahme auf die Mitteilungen von AUBRY, wonach Bier aus Aluminiumgefäfsen pro Liter nur bis 8 mg des Metalles auflöst, u. die Verwendung von Al in die

Praxis befürwortet, weist Vf. darauf hin, daſs die Ungiftigkeit des Al so lange noch nicht erwiesen ist, bis durch monatelange fortgesetzte Verss. die gänzliche Unresorbierbarkeit und Unschädlichkeit des Metalles dargethan sein wird. Vf. bringt einen Auszug aus einem von ihm verfaſsten Referat (SCHMIDT's Jahrb. 1886) über die Wirkungen des Aluminiums und Berylliums (Diss. von SIEM, Dorpat 1886). Aluminiumlaktat wirkt schon in Mengen von 0,02—0,03 g (Al_2O_3) tödlich auf Frösche bei subkutaner Injektion. Das Al bewirkte eine Paralyse des Zentralnervensystems. Für Warmblüter betragen die tödlichen Dosen pro Kilogramm Tier 0,25—0,3 g (Al_2O_3); u. a. trat, wie bei vielen anderen Metallen, eine parenchymatöse Nephritis hervor.

Das Beryllium wirkt ganz analog dem Al auf den tierischen Organismus ein. Während dieses aber vom Magen aus resorbiert wurde und zu Vergiftungen führte, traten bei der Fütterung von Katzen mit 0,1 g Al_2O_3 pro Tag nur in der ersten Zeit starke Durchfälle auf; von der zweiten Woche an zeigten die Tiere völlig normales Verhalten, auch lieſs sich im Harne nie Al nachweisen. Jedoch ist es bei der groſsen Analogie der pharmakologischen Wirkung des Al und Be. a priori kaum denkbar, daſs das Verhalten beider im Darmkanal ein verschiedenes sein sollte. Eigene Verss. haben denn auch gezeigt, daſs auch das Al nicht ganz unresorbierbar ist, namentlich falls man das Doppelsalz nicht in Milch, sondern in alkoh. Vehikeln, z. B. Bier verabfolgt. Da dem Vf. die SIEM'schen Verss. nach letzter Richtung hin nicht sorgfältig genug sind, so müſsten neue monatelang fortgesetzte Fütterungen mit den im Aluminiumbier enthaltenen metallorganischen Verbb. ausgeführt und dabei der Harn der Versuchspersonen in gröſseren Mengen auf Al untersucht werden. Wahrscheinlich wird der Biertrinker das Gift leichter resorbieren, als der Antialkoholist.

ZALESKI hat in letzter Zeit den Nachweis geführt, daſs von Wunden aus sogar metallisches Al selbst beim Menschen resorbiert wird, weshalb er vor dem Gebrauche von Aluminiumkanülen bei der Tracheotomie warnt. (ZNH. **6**. 293—300. Dorpat. 24/7.)

PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Thaddeef, *Bemerkungen über einige Reaktionen zum Bestimmen der Mineralien.* 1. *Verhalten der Schwefelsäure gegenüber den natürlichen Oxyden des Mangans.* Zur Vornahme der Rk., die in den neueren Lehrbüchern nicht mehr aufgeführt zu werden pflegt, emfiehlt der Vf. eine hälftig mit W. vermischte konzentrierte Schwefelsäure, mit der das fein gepulverte Material bis zum ersten Aufkochen erwärmt wird. Beim Erkalten setzt sich der schwebende Anteil zu Boden und hinterläſst die Fl. beim *Braunit*, *Hausmannit*, *Wad*, *Psilomelan*, *Kupferschwärze*, *Chalkophanit* und *Lampadit* deutlich rot bis violett, während *Pyrolusit* und *Manganit* keine Färbung erzeugen. In Bezug auf die Schnelligkeit des Eintrittes der Rk. zeigen die verschiedenen Fundorte sehr charakteristische Differenzen. — Beim starken Erhitzen der Manganoxyde mit Schwefelsäure in der Porzellanschale erhielt der Vf. das von O. B. FRANKE (1887) durch Einw. von Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat und Manganodioxyd dargestellte sog. *Carius'sche Salz*, $Mn_2(SO_4)_3$; die Krystalle gehören vermutlich dem monoklinen System an, sind tafelförmig, wegen geringer Haltbarkeit aber nicht näher untersuchbar.

2. *Dioptas.* Korrigiert wird die oft wiederholte Angabe, daſs Dioptas in Ammoniak l. sei. Dagegen wird eine von v. KOBELL angeführte Rk. bestätigt, wonach der *Dioptas* und der *Chrysokoll* beim Erhitzen mit Kalilauge erst schön blau werden, während nach dem Einkochen die Farbe verschwindet und endlich beim Schmelzen von einer grüngen abgelöst wird.

3. *Gips.* Die Löslichkeit des Gipses in Salzsäure läfst sich nach dem Verf. am leichtesten zeigen, wenn man Gipspulver in einer Probierröhre aufkocht; die Emulsion wird bei Zusatz von Salzsäure sofort klar.

4. *Einige kobalthaltige Mineralien (Kobaltin, Smaltin, Glaukodot, Skutterudit)* geben nach v. KOBELL mit Wasserglas ein blaues Präzipitat. Der Vf. empfiehlt, die salpetersaure Lsg. der Mineralien erst mit K_2CO_3 zu neutralisieren und dann Wasserglas zuzusetzen. (ZKr. **20**. 348—53. 7/6. Aachen. Min. Inst. d. techn. Hochsch.) NIES.

F. W. Clarke und **E. A. Schneider**, *Versuche über die Konstitution einiger Glimmer und Chlorite.* (ZAnorg. **1**. 343—52. — C. **92**. II. 956.) BODLÄNDER.

André Dubois, *Künstliche Darstellung von Nephelin.* Eine kleine Menge von Fluorkaliumfluorhydrat wurde anfangs gelinde, dann bis zur Hellrotglut in einem Platintiegel erhitzt, so dafs das geschmolzene Fluorid auf dem Boden des Tiegels eine Schicht von 4—5 mm Dicke bildete. Man warf alsdann eine kleine Menge Thonerde hinein, deren Auflösung durch etwas geglühte Kieselsäure oder durch etwas Kieselfluorkalium bewirkt wurde, und hielt darauf die Temperatur 15 Stunden lang konstant, worauf man langsam erkalten liefs. Es war eine krystallinische Kruste zurückgeblieben, während das Schmelzmittel sich verflüchtigt hatte, wenn man mit Kieselfluorkalium arbeitete. Mit Kieselsäure blieb ein kleiner Rückstand des Schmelzmittels, der mit W. entfernt wurde. Die Analyse des Produktes ergab die Zus. $K_2O.Al_2O_3.2SiO_2$. Der Kaliumnephelin krystallisiert in orthorhombischen Prismen. Das Prisma ist ungefähr nach seinen drei Dimensionen gleichmäfsig entwickelt, sein Winkel ist ungefähr 97°. Es besitzt eine Abstumpfung g^1 (0,10). Die Ebene der optischen Axen ist parallel mit g^1, ihre Abweichung ist ungefähr 40°. Die spitze Bissectrix senkrecht zu p (001) ist negativ. Die maximale Doppelbrechung:

$$n_g - n_p = 0{,}008, \quad n_g - n_m = 0{,}002, \quad n_m - n_p = 0{,}006.$$

Die Krystalle haben die Eigenschaft, sich nach Art des Aragonits so zu gruppieren, dafs sie pseudohexagonale Gruppen bilden. (Cr. **115**. 56—57. [4/7.*].) SACHSSE.

H. Traube, *Über den Pseudobrookit vom Aranyer Berge in Siebenbürgen. Mit 1 Fig.* Die wiederholte Unters. eines mustergiltigen Materials wurde zunächst vorgenommen, um den Widerspruch zu heben, der zwischen KOCH's Analyse dieses Vorkommens und der CEDERSTRÖM'schen des norwegischen Pseudobrookits besteht. Ersterer hält einen Gehalt von 4,28% MgO für wesentlich, letzterer stellte die Formel $2Fe_2O_3.3TiO_2$ auf. TRAUBE glaubt nun den Magnesiagehalt durch anhängenden Szaboit erklären zu können, da eine von E. RIMBACH allerdings nur mit sehr wenig Material ausgeführte Analyse des Aranyer Minerals 42,49% TiO_2, 58,20% Fe_2O_3 (Summe = 100,69) u. nur eine Spur von Magnesia ergab u. mit den Werten der oben gegebenen Formel sehr nahe übereinstimmt. Die verschiedenen Angaben der Winkel werden auf schlechte Flächenbeschaffenheit zurückgeführt und für gute Krystalle vom Aranyer Berge a : b : c = 0,98123 : 1 : 1,12679 bestimmt. Als neue Fläche wurde (772) gemessen; der Typus der Krystalle ist fast ausschliefslich tafelförmig, nur einmal wurde ein säulenförmiger beobachtet. Hinsichtlich des Vorkommens des Minerals im Andesit des Aranyer Berges wird ein doppeltes konstatiert: entweder tritt der Pseudobrookit in Gesteinsklüften auf, oder er ist an Einschlüsse gebunden. (ZKr. **20**. 327—31. 7/6. Berlin.) NIES.

P. Grosser, *Zinkitkrystalle von Franklin, New-Jersey.* Die hemimorphen, an der einen Seite von der Basis, an der anderen von einer Pyramide begrenzt, zeigen noch die Säule, sind aber wegen starker Streifung der Flächen nur unvollkommen meßbar. Legt man DANA's Axensystem zu Grunde, so ist die Pyramide $(20\bar{2}3)$. Eine von SCHÜTZ ausgeführte Analyse ergab 96,20% ZnO, 3,33% MnO und 0,43% Fe_2O_3

(Summe = 99,96). Bei dem Vers., anhängenden Kalkspat durch verd. Essigsäure zu entfernen, wurde — wie schon früher beobachtet, aber, wie es scheint vergessen worden war — gezeigt, dafs Rotzinkerz in verd. Essigsäure sll. ist. (ZKr. **20**. 354—56. 7/6. Aachen. Min. Inst. d. Techn. Hochsch.) NIES.

E. v. Fedorow, *Über eine merkwürdige Eigenschaft des Anorthits.* An Schliffen des Anorthits vom Vesuv wies der Vf. nach, dafs diejenige optische Axe, die mit der Vertikalaxe den Winkel von 6,5° bildet, eine optische Zwillingsaxe ist, und zwar versteht der Vf. unter „optischer Zwillingsaxe" diejenige Richtung, um welche die Drehung der Krystallplatte erfolgen mufs, damit die Farben der beiden verzwillingten Individuen genau in denselben Grenzen der Skala variieren. (ZKr. **20**. 362. 6/7. Petersburg.) NIES.

S. L. Penfield u. S. H. Pearce, *Über Polybasit und Tennantit von der Mollie Gibson-Grube in Aspen, Colorado.* Die genannte Grube ist eine der ergiebigsten in Colorado; wurden doch im Jahre 1891 bei einer Maximaltiefe von nur 90 m 9 080 570 lbs. (4 112 580 kg) Erz, die 2 053 149 Unzen (58 104 kg) Silber enthielten, gewonnen. Gebunden ist der Silbergehalt an zweierlei Erz, an Polybasit („sprödes Silber" der Bergleute) und an ein silberhaltiges Arsenfahlerz („graues Kupfer" der Bergleute). Von den unten gegebenen Analysen beziehen sich 1. und 2. auf *Polybasit*, 4. auf den *Tennantit;* 1. wurde von PEARCE, 2. und 4. von PENFIELD ausgeführt; 3. giebt die Werte der Polybasitformel, $9Ag_2S.As_2S_3$, bei Annahme von $Ag_2 : Cu_2 : Zn = 263 : 117 : 43$; 5. diejenigen der Fahlerzformel für $Cu_3 : Ag_2 : Zn = 282 : 63 : 106$. Durch innige Beimengungen sind namentlich das derbe zur Analyse 1a. verwandte Material, aber auch die Krystallfragmente (2a.) verunreinigt, und zwar sind darunter die Carbonate als solche erkennbar, nicht so die als Bleiglanz angenommene, unter 1b. und 2b. ebenfalls abgezogene Verunreinigung.

	S	As	Sb	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	X[1]	Summe	D.
1 a.	15,83	4,47	0,13	42,49	9,18	2,25	20,83	—	4,13[2]	99,31	5,92—6,10
b.	17,73	6,29	0,18	59,73	12,91	3,16	—	—	—	100	—
2 a.	17,42	6,10	0,26	49,51	12,92	2,45	10,58	—	0,59[3]	99,83	6,080
b.	18,13	7,01	0,30	56,90	14,85	2,81	—	—	—	100	5,94
3.	18,13	7,08	—	57,07	14,91	2,81	—	—	—	100	—
4.	25,04	17,18	0,13	13,65	35,72	6,90	0,86	0,42	—	99,90	4,56
5.	25,66	17,18	—	13,86	36,29	7,01	—	—	—	100	—

[1] Verunreinigungen. — [2] $FeCO_3 = 2{,}57$; $MnCO_3 = 1{,}03$; $CaCO_3 = 0{,}20$; Unl. = 0,33. — [3] $FeCO_3 = 0{,}46$; $MnCO_3 = 0{,}13$.

(Sil. [3.] **44**. 15—18. 1/7. Dez. 1891. New-Haven. Min. Lab. der Sheffield Scient. School.) NIES.

E. Orton, *Über das Vorkommen eines Quarzgerölles in der Kohle im nordöstlichen Ohio.* In Ohio finden sich zahlreiche Quarzgerölle in der Kohle, die alle Spuren der Abrundung durch W. oder Eis an sich tragen und mit einem Harnisch von Kohle bedeckt sind. Ihre Gröfse variiert ungemein im Gewicht von wenigen Grammen bis zu fast 200 kg, dem gröfsten der bekannten Blöcke. Der neue Fund teilt mit den früheren die Bedeckung mit Kohle samt der harnischartigen Streifung, ist aber nicht wie diese ein metamorphischer Sandstein oder Quarzit, sondern ein Gangquarz; auch ist er eckig ohne alle Andeutung eines Transports durch W. oder Eis. Sein Gewicht ist 10 lbs. 10 Unzen (4,8 kg), und er entstammt einem tieferen Flötze, als die bisher bekannten. (Sil. [3.] **44**. 62—63. 1/7. [13/5.] Columbus. Ohio.) NIES.

W. S. Bayley, *Gestreifter Granat von Buckfield, Oxford, County, Maine.* Die etwa 5 cm grofsen Krystalle werden vom Ikositetraeder mit sehr untergeordneten

Flächen des Rhombendodekaeders gebildet, sind aber den Kombinationsecken beider Formen parallel so tief gestreift, daſs man die einzelnen Elemente der streifenweisen Kombination leicht spiegeln lassen kann, und das Ganze den Eindruck eines Haufwerks über einander gehäufter Rhombenflächen macht. (Sil. [3.] **44**. 79—80. 1/7.) NIES.

J. Lainson Wills, *Über natürliche Phosphate.* Der Vf. giebt einen historischen Überblick über die Verwendung der Phosphate in der Landwirtschaft und bespricht dann die Einteilung und geologische Natur der Phosphatlagerstätten. (Wird fortgesetzt.) (Ottawa Field-Naturalists Club; ChN. **66**. 28—29.) BODLÄNDER.

P. v. Jeremejeff, *Die im Gebiete der Orenburgschen Kosaken gefundenen Topase.* Die rosenroten und gelben Topase dieser Gegend zeigen auffällig optische Erscheinungen; basische, 0,75—1 mm dicke Spaltblättchen geben im konvergenten pol. Lichte die üblichen Interferenzfiguren, die zwei sich unter 55° 30′ schneidenden Systemen angehören. Vf. schlieſst daraus auf eine neue, am Topas noch nicht erkannte Zwillingsbildung nach einer Fläche ∞P des Vertikalprismas als Zwillingsfläche und einer Zwillingsaxe senkrecht dazu. Auch im parallelen pol. Lichte können die einander durchwachsenden verschieden orientierten Individuen beobachtet werden. Es liegen also dieselben Zwillinge vor, wie man sie vom Aragonit, Weiſsbleierz und anderen Mineralien kennt. (Russ. Bergjourn. 1889. 4. 186—89; MJa. 1891. II. 14. Ref. BAUER.) SAUER.

Gebauer, *Über Blende in den Carbonschichten der Domaine Kemenskaya.* Hier wird über ein eigentümliches Auftreten von Blende berichtet, welche in Form schmaler Gänge carbonische Konglomerate durchsetzt, in den zugehörigen Sandsteinen und selbst in der Kohle eingewachsen sich vorfindet, was den Vf. veranlaſst, eine gleichzeitige Ausscheidung der Blende anzunehmen. (Russ. Bergjourn. 1889. 2. 354—60; MJa. 1891. II. 15. Ref. BAUER.) SAUER.

Fr. Nies, *Über ein angebliches Vorkommen von gediegen Zinn und über die spezifischen Gewichte der Zinnbleilegierungen.* Das von der Mine Iscasivi unterhalb Tipuani (Bolivia) als gediegen Zinn bekannte Vorkommen stellte sich bei näherer Unters. des Vfs. als zinnhaltiges Blei heraus; demnach sind als Fundorte natürlichen Zinnes nur Sibirien, Neu-Südwales und Mexiko anzuerkennen. In Anschluſs hieran stellte Vf. die D. einer groſsen Anzahl von Zinnbleilegierungen fest. (Jahrsch. d. Ver. f. vaterl. Naturk. Württ. 1889. 292—304; MJa. 1891. II. 15—16. Ref. BAUER.) SAUER.

H. Schulze, *Mineralogisches aus Tarapacá.* Die Alaunablagerungen jener Gegend haben keine Beziehungen zu vulkanischen Erscheinungen, sondern sind wahrscheinlich unter Einfluſs verwitternder Kiese entstanden; sie treten auch mit den Salpeterlagern jener Gegenden nicht in Berührung, finden sich jedoch in deren Nähe, u. zwar an den tiefer liegenden Hängen und Gebirgsfalten (den Cerros Pintados), südöstlich von Iquique. Die Alaunlager sind bisweilen bis zu einer Mächtigkeit von 2 m entblöſst und bestehen aus immer 2 Basen in den chemisch einfachsten Mengenverhältnissen führenden Salzen, nämlich aus *Blödit*, *Tamarugit* und *Pickingerit*. *Blödit* kommt fast immer für sich und ziemlich rein vor in rötlichen, durch CoO gefärbten Krystallen mit weiſser mehliger Zwischenmasse. Die Analyse entspricht ziemlich genau der Formel $Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$. H. = 3; D. 2,232. Die mehlige Substanz ist etwas wasserreicher. — *Tamarugit* als strahliges, glänzendes, weiſses Salz von der Zus. $Na_2SO_4.Al_2S_3O_{12}.12H_2O$ mit geringen Bleimengungen von NaCl und $CaSO_4$, ist ein neues Salz, welches der Vf. nach der Pampa del Tamaruga benannt hat. D. 2,03 bis 2,04, H. = 2. — *Pickingerit* bildet äuſserst fein- und langfaserige (bis 40 ccm lange) seidenglänzende Aggregate mit kleinem Gehalte von CaO, CuO, CoO u. NaCl

von der bereits von HAYES festgestellten Zus. $MgSO_4.Al_2S_4O_{12}.22H_2O$. (Verhandl. des deutsch-wiss. Ver. Santjago. 1889. 49—60: MJa. 1891. II. 21—22. Ref. BAUER.) SAUER.

E. Artini, *Über Leadhillit von Sardinien.* Die untersuchten Krystalle stammen alle aus der Bleierzgrube Mela Calzetta bei Iglesias auf Sardinien, finden sich in einem quarzreichen Bleiglanzgang und sind begleitet von farblosem Weifsbleierz und zuweilen schön meergrün gefärbtem Anglesit. Der Leadhillit von Mala Calzetta ist früher einmal als neues Mineral, als Maxit beschrieben, dann aber von HINTZE richtig als Leadhillit erkannt worden. Zu den 38 bekannten Formen hat der Vf. noch 14 neue hinzu entdeckt, ein Prisma, mehrere Orthodomen und eine grofse Anzahl von Pyramiden. Zuletzt erörtert der Vf. die Zwillingsbildung des Leadhillits und findet, dafs nicht die von HEIDINGER angenommene Fläche von $3\breve{P}\infty$ Zwillingsebene sein kann, sondern dafs es eine Fläche von ∞P sein mufs. (Giorn. di Mineralogia **1**. 1—29. Milano 1889; MJa. 1891. II. 29—31. Ref. BRAUNS.) SAUER.

G. Melzi, *Neue Mineralfunde von Piona.* Am Ufer des Comersees bei Olgiasca kommt ein turmalinführender Pegmatit mit zahlreichen Granaten vor. Der Turmalin erreicht in der Länge seiner Prismen 30—40 cm bei 12—15 cm Dicke, ist oft quer zerbrochen und durch Quarz wieder verkittet. Die Granatkrystalle sind 3—4 cm grofs, an der Oberfläche zuweilen mit kleinen Rutilkrystallen besetzt und von $2O2$, ∞O, O und einem 48 Flächner begrenzt. Zwischen Quarz, Turmalin und Granat zeigen sich pegmatische Durchwachsungen. (Giorn. di Mineral. **1**. 60—64. 1890; MJa. 1891. II. 31—32. Ref. BRAUNS.) SAUER.

H. Schillbach, *Mikroskopische Untersuchung des Schaumkalkes bei Jena.* Vf. gelangte zu folgenden Resultaten: 1. dafs der Schaumkalk bei Jena eine Strandbildung ist, wofür diskordante Parallelstruktur und Einlagerung fremder Gerölle zu sprechen scheinen; 2. dafs der Schaumkalk wesentlich ein chemischer Absatz ist, worauf die mkr. Strukturverhältnisse und der Gehalt an winzigsten Quarzkryställchen nebst wenigen Cölestinkryställchen hinweisen sollen. (Ist Thon auch ein chemischer Nd., weil er Gipskrystalle enthält? Ref. SAUER.) Es fehlen im Schaumkalk (und das ist gewifs das bedeutsamste Argument für seinen chemischen Nd. SAUER) die allothigenen Bestandteile, wie sie der Wellenkalk aufweist. Für die Porenbildung wird eine Auslaugung des Zentrums kugeliger Gebilde angenommen kurz nach deren Bildung, wofür das Zusammenvorkommen von vollen u. hohlen Oolithen, die Wechsellagerung von dichteren und poröseren Lagen des Schaumkalkes, das Fehlen jeder Art von Kanälen, sowie endlich der unversehrte Zustand der im Schaumkalke vorhandenen Molluskenschalen sprechen. (Streng genommen beweist keine dieser Erscheinungen für die angenommene frühzeitige Auslaugung. Ref. SAUER.) (Inaugur. Diss. Jena 1890. 37 S.; MJa. 1891. II. 65. Ref. KALKOWSKY.) SAUER.

F. Schafarzik, *Über einige seltenere Gesteinseinschlüsse in ungarischen Trachyten* (Andesiten). Im Andesit von Maróth: dichtes Gemenge von Cordierit (mit Sillimanit), Pleonast, Biotit, wenig Quarz und Feldspat; Amphibol-Andesit von Diva ähnliche Einschlüsse, aufserdem Gemenge von Feldspat mit Pleonast und Biotit (mit Korund); Dacit von Kis Lebes: Andalusit. In den Andesiten der Kopazkaberge: Cordieritgneifs und Pleonast führenden Biotitgneifs. Alle Einschlüsse zeigen scharfe Grenzen gegen das umgebende Gestein. (Földtani Közlöni. **19**. 447—53; MJa. 1891. II. 73—74. Ref. BECKE.) SAUER.

A. Leuze, *Beiträge zur Mineralogie Württembergs. — Über das Vorkommen von Gips.* Gips findet sich krystallisiert bei Iselshausen (Nagold) auf Muschelkalkgips (Zwillinge nach der Querfläche); nach —P prismenförmig verlängert und nach der Orthodiagonale in die Breite gezogen. Anders sind die Krystalle von Wilhelms-

glück bei Schwäb. Hall, wo neuerdings grofse, relativ jugendlich gebildete, bis 25 cm lange Krystalle aufgefunden wurden, die auf Salzthon aufgewachsen nach den Abbauverhältnissen des Salzlagers in einem Zeitraum von höchstens 41 Jahren entstanden sein können. Diese Krystalle sind begrenzt von ∞P, ∞P∞, −P, +P, −P∞. Gipskrystalle fanden sich ferner im Flammendolomit der Lettenkohle von Klein-Sachsenheim; bekannt sind die in Gips verwandelten Schalen von Trigonia Goldfussii am Asperg bei Ludwigsburg und von Ödendorf bei Gaildorf. Der Keuper führt Gipseinlagerungen in zwei Niveaus; gute Krystalle finden sich bei Untertürkheim u. Hessenthal, an beiden Punkten mit Zwillingen nach der Querfläche, endlich am Schanztunnel bei Murrhardt. Im Jura ist Gips selten, in hohlen Ammonitenkammern und in Thonen, auch im Tertiär ist er selten; zu erwähnen wäre das Vorkommen vom Hohenhöwen. (Jahrsch. d. Ver. f. Naturk. 1890. 181—99; MJa. 1891. II. 230—31. Ref. BAUER.) SAUER.

V. v. Zepharovich, *Über Vicinalflächen an Adularzwillingen nach dem Bavenoer Gesetze.* Die Krystalle sitzen auf Gneifs von Gamskar im Obersulzbachthale zusammen mit einfachen Individuen. Vicinalflächen finden sich nur an Zwillingskrystallen und bezeichnen wie am Dolomit und Cölestin Wachstumserscheinungen; häufiger sind vicinale Prismen- als Pyramidenflächen. (SWi. **98**. 1889. [1/5.]; MJa. 1891. II. 231—32. Ref. BAUER.) SAUER.

E. Scacchi, *Über Hauerit einer Schwefelgrube bei Raddusa auf Sicilien.* 50 m tief im Thon zusammen mit Schwefel, Gips und Calcit fanden sich flächenreiche Krystalle der Verb. MnS_2 (isomorph mit Pyrit) in aufsergewöhnlicher Gröfse und Schwere (bis 66 mm lang 215 g schwer). Die beobachteten Formen sind O, ∞O∞, $\frac{\infty O2}{2}$, $\frac{3O^3/_2}{2}$. Kubische Spaltbarkeit vollkommen, H. = 4; D. 3,366—3,411; magnetitähnlicher Habitus. (RNap. 1890. 2 S.; MJa. 1891. II. 235—36. Ref. BAUER.) SAUER.

D. T. Day, *Mineralausbeute der Vereinigten Staaten.* In dem für 1888 bestimmten Report ist eine Beschreibung der Zinnerzlagerstätten der Black Hills von Dakota von Interesse. Das Zinn tritt (in ganz ähnlicher Weise wie etwa im sächs. Erzgebirge) in Granitgängen u. in aufgearbeitetem Zustande als Seifenzinn auf. Die Gänge, soweit sie Zinn führen, bestehen aus Quarz und Glimmer, aus Albit und Glimmer oder nur aus Quarz, vielleicht mit etwas Orthoklas; zuweilen ist eine zentrische Struktur vorhanden, indem auf ein den Kern bildendes Gemenge von Quarz und Feldspat eine Albit-Glimmerzone mit Zinnstein folgt, und sich dann Spodumenkrystalle von ungewöhnlicher Gröfse (3,7—10 m lang) ansetzen, in deren Zwischenräumen sich wiederum Zinn u. Albit finden. Sonst begleiten noch diese Lagerstätten gelegentlich Turmalin, Apatit, Triphylin, Heterosit, Autunit, endlich Columbit sogar zum Teil in erheblicher Menge. (Washington 1890. 652 S.; MJa. 1891. II. 237—38. Ref. BAYLEY.) SAUER.

Jul. Szadeczky, *Petrographische und geologische Verhältnisse des zentralen Teiles der Tokaj-Eperieser Gebirgskette in der Umgebung von Pusztafalu.* Der innere Teil dieser Gebirgsmasse, dessen schon mehrfach untersuchte randlichen Gebiete aus Pyroxenandesiten bestehen, setzt sich zusammen aus auf einanderfolgenden Eruptionen von Rhyolithen, Daciten und jüngsten Biotitandesiten.

Die Rhyolithe sind ganz lichte, neben Quarz, Biotit und Sanidin auch Pyroxen und Oligoklas porphyrisch ausgeschieden zeigende Gesteine mit erdiger Grundmasse; die Dacite sind teils vitrophyrisch, teils mit felsitischer Grundmasse entwickelt und führen Einsprenglinge von Quarz, Biotit, Hypersthen, Augit, Oligoklas und Andesin, teils zeigen sie andesitische Grundmasse, dabei mit zum Teil recht reichlichen Quarz-

einsprenglingen. Die Biotitandesite scheinen aus letzteren Gesteinen hervorzugehen. Eine von PETRIK ausgeführte Analyse des Dacites mit felsitischer Grundmasse ergab:

SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
77,35	17,52	0,96	0,16	3,58	3,52	0,04.

(Földtani Közlöni **19**. 289—98. 372—83. 1889; MJa. 1891. II. 72—73. Ref. BECKE.)
SAUER.

N. O. Holst, *Rhyolithe vom See Mien.* Auf der Insel Ramsö im See Mien (Blatt Karlshamn) und am Südufer desselben finden sich, allerdings nur in Blöcken verbreitet, Gesteine, die man am ehesten Rhyolithen zurechnen kann. Doch ist ihr Habitus derartig eigentümlich, dafs früher hat die Vermutung ausgesprochen werden können, es lägen Kunstprodukte vor. Reichlich führen diese Gesteine Einschlüsse von Granit, Gneifs, Pegmatit, Diabas etc., welche aus der Nachbarschaft stammen dürften. Der Vf. konnte folgende Ausbildungsformen unterscheiden: 1. eine dichte, schwarze, glasartigglänzende, mit Lapilli ähnlichen Einschlüssen und solchen, welche von verändertem Granit herzurühren scheinen; 2. mit hervorragend brecciöser Struktur, krystallinisch, fluidal (Analyse); 3. eine bimssteinartige mit Beaumontitkrystallen (Analyse 1) in den Hohlräumen; 4. pechstein- oder obsidianartige Ausbildung, zum Teil stark entglast (Analyse); 5. hellgraue, vorwiegende körnige Form. Dazu kommen Tuffe und Breccien.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	59,83	16,40	—	—	—	1,05	5,28	1,78	1,08	14,78
2.	71,21	13,95	0,65	2,22	0,42	0,94	2,28	2,87	4,86	0,89
4.	69,79	14,23	0,10	2,58	0,24	0,61	1,73	3,27	4,45	3,19

(Swerig. Geologisk. Undersökn. Afh. Ser. C. Nr. 110. 52 S.; MJa. 1891. II. 86—87. Ref. COHEN.)
SAUER.

A. Selwyn (mit Beiträgen von **G. Dawson, A. Browman, I. Tyrrell** und **A. Lawson**), *Geologie von Canada.* Diese Reports behandeln hauptsächlich die archäische Geologie von Canada. Zwei Abteilungen, eine untere Laurentische und eine obere aus der Coutchiching und Keewatin Stufe bestehende, nicht näher benannte Abteilung werden unterschieden. Das Laurentian besteht aus Gneifsen, die an Intrusivgranite erinnernde Erscheinungen aufweisen, aus der Wiedereinschmelzung von nicht näher gekannten, die Basis der oberen Abteilung bildenden Gesteinen hervorgingen, u. aus zähflüssigem, durchwässertem Schmelzfluſs unter Druck, welcher die Parallelstruktur zur Folge hatte, auskrystallisierten. Das Laurentian ist demnach jünger als die bei jener Einschmelzung eine harte Kruste bildende Schichtengruppe des Coutchiching und Keewatin. Das erstere stellt bis 28000 ft mächtige Komplexe von eben schieferigen feinkörnigen Gneifsen und Glimmerschiefern dar, die sich sämtlich durch einen gewissen Quarzreichtum auszeichnen; es scheinen echte, metamorphosierte Sedimente zu sein. Jetzt folgte vor dem Keewatin ein Pause in der Gesteinsbildung, die am Rainy Lake und Seine River durch Konglomerate bezeichnet ist. Das Keewatin bezeichnet eine Periode reger vulkanischer Thätigkeit, bei welcher zunächst basische, saure Gesteine gefördert wurden; demnach besteht diese Stufe aus Diabasen, Hornblendeschiefern, Quarzporphyren und Tuffen nebst Feldspatgrauwacken. Eine weite Verbreitung besitzen überdies postarchäische Diabase, welche in Form von Gängen auftreten und meist geradlinig SW—NO orientiert verlaufen. Alle Gänge haben ein dichtes Saalband mit reichlich chloritischer Substanz und Enstatit und eine fast grobkörnig werdende Mitte mit reichlichen Granaten und Quarz. (Geolog. and Nat. Hist. Surv. Can. 1889. Vol. III. 1. 2; MJa. 1891. II. 89—91. Ref. WERMBTER.)
SAUER.

G. H. Williams, *Die feldspatfreien Intrusivgesteine von Maryland und ihre Umbildung.* Die Gneiße im östlichen Teile der Landschaft Piedmont werden von verschiedenen Eruptivgesteinen durchbrochen, von welchen die feldspatfreien Glieder sich unterscheiden lassen als Pyroxen-Olivin- und als reine Pyroxengesteine. In ersteren ist vorwiegend Bronzit in einer feinkörnigen Olivingrundmasse ausgeschieden (Johnny Cake road, Balt., Analyse 1 von CHATARD), zuweilen tritt etwas Feldspat hinzu. Die Pyroxenite sind licht und bestehen dann aus Bronzit und Diopsid, oder dunkler, wenn Diallag für Diopsid eintritt. Ersteres Gestein von Hebville, westl. Baltimore, besteht z. B. aus 1 Teile rhombischen und 3 Teilen monoklinen Pyroxens. (Bauschanalyse unter 2; rhombischer Pyroxen unter 3; monokliner unter 4; desgl. von CHATARD.) Dieser Typus ist in Webster, N. C. zusammen mit korundführenden Duniten weit verbreitet, porphyrisch durch Bronzite und vom Vf. mit dem Namen Websterit ausgezeichnet. Ein Gestein dieses Gebietes ergab nach E. A. SCHNEIDER die Zus. 5. Auch die Diallag-Bronzitgesteine erhalten eine porphyrische Struktur durch Bronzit. Ihre Zus. ist nach I. E. WITFIELD von Johnny Cake road gleich 6.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
1.	43,87	0,12	1,64	0,44	8,96	2,60	0,19	6,29
2.	53,98	0,15	1,32	0,53	1,41	3,90	0,21	15,47
3.	54,53	—	1,93	0,30	1,70	8,92	0,28	2,25
4.	51,80	0,13	2,21	0,51	1,29	3,50	Sp.	20,99
5.	55,14	—	0,66	0,25	3,48	4,73	0,03	8,39
6.	50,80	—	3,40	0,32	1,39	8,11	0,17	12,31

	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	P_2O_5	D.
1.	27,32	—	0,50	8,72	—	3,022
2.	22,59	—	—	0,83	Sp.	3,301
3.	29,51	—	—	1,14	—	3,300
4.	17,76	—	—	0,65	Sp.	3,308
5.	26,66	—	0,30	0,38	0,23	—
6.	22,77	Sp.	Sp.	0,52	0,24	3,318

(NB. Der hohe Wassergehalt in 1 ist nur verständlich, wenn man eine fast vollkommene Serpentinisierung der Olivingrundmasse annimmt. Wir vermissen Aufklärung hierüber. SAUER.) (Amerik. Geol. **6**. 35—49. 1890; MJa. 1891. II. 92—93. Ref. MÜGGE.) SAUER.

A. F. Murray, *Über den Mount Wills-Zinndistrikt.* Der die Mount Wills-Gruppe bildende Granit wird von metamorphen Knoten- u. Glimmerschiefern, weiter von Arkosen und gewöhnlichen Thonschiefern umlagert. Zahlreiche Gänge von Greisen, aber auch von Pegmatit durchsetzen diese Komplexe und sind, hauptsächlich die Greisen, die Träger der Zinnerze, welche sich über ein Gebiet von zwanzig Quadratmeilen erstrecken. (Report Min. Dep. 1890 Melbourne 15—17; MJa. 1891. II. 100. Ref. MÜGGE.) SAUER.

A. W. Howitt, *Über plutonische und metamorphe Gesteine bei Omeo* (Livingstone-Creek, Australien). Nordöstlich des Livingston-Creek zeigen sich Knotenschiefer und Hornfelse, im Westen desselben erscheinen basische Tiefengesteine, die ältesten des Gebietes: Quarzglimmerdiorite (Analyse 1), dann folgen Granite (Analyse 2). In letzteren und den Schiefern aufsetzende Ganggesteine sind fast glimmerfreie Aplite (Orthoklas, Albit, heller Glimmer u. Granat). Die Aplite werden von Ganggraniten (wohl Pegmatiten) durchsetzt (Turmalin, Feldspäte, Quarz, Muskovit). Intensive Massen bilden am FRENCHMAN's Hill verschiedenartige Orthophyre (Orthoklaseinsprenglinge mancher mit triklinen Fortwachsungen), zum Teil auch feinkörnig bis

dicht in Gängen. Analyse 3 ziemlich grobkörniger, Analyse 4 feinkörniger Orthophyr. Zu den Eruptivgesteinen rechnet der Vf. auch gewisse Quarzgänge mit wenig Feldspat u. Turmalin oder nur mit wenig Muskovit, endlich solche von reinem Quarz. Vf. erklärt diese für ein letztes saures, wahrscheinlich in alkalischer Lsg. befindlich gewesenes Residuum des Eruptivmagmas, welches zum Teil sogar in vorhandene Spalten festen Gesteins gepreßt wurde.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2
1.	65,59	17,46	4,21	0,10	1,03	2,35	2,89	4,10	1,98	—
2.	69,78	16,28	1,63	1,88	0,70	1,75	4,16	2,67	1,64	—
3.	65,01	16,98	4,87	—	1,01	0,08	6,92	3,03	1,23	0,35
4.	66,02	17,55	3,28	0,56	1,80	0,35	5,20	5,59	0,32	0,26

(Rep. and Stat. of Mining. Dep. 1890. Melbourne 32—40; MJa. 1891. II. 101—102. Ref. Mügge.) Sauer.

H. Thürach, *Geognostische Beschreibung der Insel Südgeorgien.* Die Insel Südgeorgien bildet ein insulares, 2000 m über Meer aufragendes Kettengebirge, die Küsten sind fjordartig eingeschnitten oder vergletschert. Steile Grate, gewaltige Gehängeschuttmassen u. Moränenablagerungen bedingen die Oberflächenphysiognomie des Gebietes. Die Gesteinsschichten stehen oft saiger, sie gehören anscheinend dem Cambrium bis Silur an u. werden gebildet aus Phyllitgneißen (Quarz, Sericit, Feldspat, beiderlei Glimmer, Andalusit, Zirkon, Turmalin, Rutil. Bauschanalyse von Erlwein unter 1), eigentlichen Phylliten mit vorhergehendem Gesteine u. Quarzit- und Thonschiefern wechsellagernd. Diese Phyllite bestehen aus Quarz, beiderlei Glimmer, Chlorit, Sillimanit, kohl. Substanz, wenig Feldspat und Andalusit und führen Einlagerungen von körnigem Kalke (Analyse eines stark C-haltigen Phyllites unter 2). Die Quarzitschiefer (Analyse 3) sind Gemenge von Quarz und Sericit mit spärlichem Andalusit und Zirkon; den Thonschiefern fehlen merkwürdigerweise vollkommen die Rutilmikrolithe. Als jüngere Thonschiefer werden Komplexe abgetrennt, die mit Schalsteinen u. Sandsteinen in engen Lagerungsbeziehungen stehen. Fossilien fehlen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	C
1.	63,69	12,32	1,05	4,17	2,09	1,50	5,32	8,37	2,71	0,36
2.	52,55	28,07	0,64	2,05	1,72	1,09	7,24	1,52	3,72	2,08
3.	75,56	13,45	0,02	2,17	1,74	0,52	2,57	2,09	2,70	0,65.

(Sep.-Abdr.; MJa. 1891. II. 103—105. Ref. Mügge.) Sauer.

K. Öbbeke und **H. Wolff**, *Beiträge zur Kenntnis hessischer Basalte.* Feldspatbasalte sind anzutreffen: am Krötenkopf, Eisenberg, Nöll bei Oberaula, Teufelskanzel, Frauenhaus, Hohebaum, Wickelsberg, Christerode, Hauptschwenda, Steinwald, Eichwaldskopf, Kirchenwald. Chemisch untersucht wurden vier Vorkommnisse, jenes vom Krötenkopf hat die Zus. 1. — Basanite (Nephelin führende Feldspatbasalte) findet man am Sebbel (SW. von Schorbach), Reiffenberg (O. von Schorbach) am Kimberg (Bruch südlich des Jagdhauses), SO. Görzheim, Stellerskuppe westlich Hersfeld, Steinerberg (S. Schorbach), Kronberg zwischen Schorbach u. Nanses, glasreich, feldspatarm. Analyse des ersten u. letzten Vorkommens unter 2, bezw. 3., doch wurden noch fünf andere Gesteine dieser Gruppe analysiert. — Nephelinbasalt u. glasreicher Nephelinbasalt, bez. Limburgit, von ersterem findet sich am Döhnberg (W. Hausen bei Oberaula) (Analyse 4), von letzterem an der Ziegler's Kuppe südlich Hausen u. der Ibrakuppe SO. Oberaula (Anal. 5). Anal. 2 von Krauss, die übrigen von Wolff.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5	D.
1.	49,96	16,38	3,61	6,75	8,94	7,50	3,21	1,54	2,18	—	2,84
2.	48,41	16,24	4,89	6,41	9,38	7,25	3,23	2,33	2,11	—	—

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5	D.
3.	42,67	17,90	2,44	7,21	9,77	8,48	5,90	3,63	3,02	—	2,81
4.	41,66	11,39	4,80	9,72	11,22	12,36	3,57	1,05	2,57	1,39	2,42
5.	43,18	12,66	3,66	8,69	12,51	13,74	3,19	1,22	1,42	0,88	2,99.

(Jahrb. d. pr. geol. L.-A. 1889. 390—416 u. Sitzungsber. phys. med. Soc. Erlangen 22. Heft 118—40. 1890; MJa. 1891. II. 278—80. Ref. Öbbeke.) Sauer.

Hugo Erdmann, *Über das kaukasische Erdöl.* Auf grund von Beobachtungen, die der Vf. persönlich an Ort und Stelle gesammelt hat, bespricht er die Theorien über die Bildung des Erdöls, dessen Bestandteile, das Vorkommen und die Gewinnung der Naphta im Kaukasus, die Zus. und Eigenschaften des kaukasischen Erdöls, die Verarbeitung der Rohnaphta, die Maschinenölfabrikation, die Benzindarstellung aus dem Vorlauf der Naphtadestillation, die Regenerierung der Säure und Lauge, die Forsunkafeuerung (Verstäubung der dicken Abfallrückstände „Masut" durch Wasserdampf und Verbrennung des Öldampfgemisches), den Versandt des Kerosins (Rohrleitung Baku-Batum), die Verwendung des Gasolins, das Verhältnis der kaukasischen zur amerikanischen Produktion, die Preisschwankungen u. einige neuere Erbohrungen von Ölfontainen. (ZHa. **65**. 31—54. Halle.) Bodländer.

F. Parmentier, *Veränderungen eisenhaltiger Wässer.* Eine frühere Mitteilung des Vfs. über diesen Gegenstand (S. 257) hat Riban (S. 263) zu der Angabe veranlafst, dafs namentlich französische eisenhaltige Mineralwässer den Eisengehalt, den sie an der Quelle haben, nach dem Transport fast vollständig verloren haben. Vf. zeigt nun an einigen Beispielen, dafs der Verlust an Eisen doch nicht so grofs ist, wie man ihn nach Riban anzunehmen hätte. (Cr. **115**. 53—55. [4/7.*].) Sachsse.

Patente.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Sulfosäuren roter basischer Naphtalinfarbstoffe.* Wird der im Patent Nr. 56 843 beschriebene gelbrote Farbstoff, statt wie im Hauptpatent mit Anilin und salzsaurem Anilin, mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin verschmolzen, so entstehen Farbstoffsulfosäuren, als pTA und pTB bezeichnet, welche eine bedeutend blauere Nuance als die des Hauptpatents, im übrigen aber dieselben guten Färbeeigenschaften besitzen. Die Darstellung dieser Farbstoffe ist die gleiche wie im Hauptpatent beschrieben; jedoch ist zu bemerken, dafs die der Sulfosäure C entsprechende Sulfosäure pTC auf diese Weise nicht dargestellt werden konnte, weil die Sulfosäure pTA beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 100° Zersetzung erleidet. (Pbl. **13**. 491. DRP. 62 192. 22/11. 90. — II. Zus. Pat. zu 58 197 5/10. 90.; C. **91**. II. 904 u. I. Zus. Pat. zu 62 191 vorstehend.)

C. A. Collin, Paisley, Schottland, *Darstellung eines blauen Farbstoffes aus Sumachtannin.* Der aus Sumachtannin und Nitrosodimethylanilin nach dem Verfahren des Patentes Nr. 19 580 darstellbare blaue Farbstoff besitzt als solcher keinen besonderen Wert; wird derselbe jedoch kurze Zeit mit Ammoniak erhitzt, so entsteht ein starker und für die Färberei wertvoller Farbstoff. Derselbe wird am besten in Pastenform verwendet und färbt Wolle direkt in saurem Bade; Chrom- und Thonerdebeizen geben rein blaue, Eisenbeizen schwarzblaue Töne. (Pbl. **13**. 491. DRP. 62 194 22/10. 90.)

R. Hirsch, Berlin, *Darstellung von Diphenylamin, o- und p-Amidodiphenyl.* In derselben Weise, wie nach den Angaben der Patentschrift Nr. 58 001 aus Diazobenzol und Phenol Oxydiphenol und Phenoläther erhalten werden, bildet sich bei der Zersetzung von Diazoamidobenzol bei Gegenwart eines grofsen Überschusses von Anilin ein Gemenge von o- und p-Amidodiphenyl und Diphenylamin. Die Darstellung geschieht in der Weise, dafs 80 Teile Anilin mit 10 Teilen Diazoamidobenzol schnell

auf 150° und schliefslich auf 180—200° erhitzt werden. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen mufs sehr rasch gearbeitet werden. Die Trennung der verschiedenen Produkte geschieht durch fraktioniertes Neutralisieren und durch Destillation; das p-Amidodiphenyl wird in der Form eines schwerlöslichen Sulfates abgeschieden. (Pbl. **13**. 491. DRP. 62 309. 6/3. 91.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen.* Durch gemeinsame Oxydation der Diamidoderivate des Diphenylmethans in Lösung mit Monoaminen entstehen Rosanilinfarbstoffe; besonders geeignet ist dieses Verfahren für die Bildung von Rosanilinsulfosäuren. Die zu diesem Zweck erforderlichen Diphenylmethansulfosäuren werden durch Erwärmen der substituierten Anilinsulfosäuren mit Formaldehyd dargestellt. Die Farbstoffdarst. geschieht durch Oxydation in salzsaurer Lsg. mittels Kaliumbichromat, wobei sich nach Beendigung der Rk. die freie Farbsäure ausscheidet; durch Neutralisation mit Soda erhält man den Farbstoff. Als Diphenylmethanderivate werden die folgenden angewandt: Tetramethyldiamidodiphenylmethan, Dimethyldibenzyldiamidodiphenylmethan-mono- und -disulfosäure, Trimethylbenzyldiamidodiphenylmethanmonosulfosäure, resp. die entsprechenden Äthylverbb. Als Amine finden Verwendung: Mono- und Dimethylanilin, Monomethyl-o-toluidin, Methylbenzylanilinsulfosäure, resp. die analogen Äthylverbb., ferner o-Toluidin, Benzyl-o-toluidinsulfosäure, Dibenzylanilindisulfosäure. Die Nuancen der dargestellten Farbstoffe sind durchweg violett. (Pbl. **13**. 491. DRP. 62 339 30/12. 90.)

A. F. Poirrier, Paris, *Darstellung von Azoaminen durch Reduktion von Azofarbstoffen, welche von Nitraminen abstammen.* Werden Azofarbstoffe, welche von einem Nitramin abstammen, der Reduktion unterworfen, so lassen sich verschiedene Zwischenstufen beobachten. Es entstehen dabei zunächst Azoxyfarbstoffe, dann Amidoazoverbb. und schliefslich Azoamine. Die Reduktion geschieht in alk. Lsg. mittels Zink, Zinn, Zinnoxydul, Traubenzucker oder Formaldehyd. Als Ausgangsmaterialien dienen die in den Patentschriften Nr. 6715, 44 045, 44 554 und ähnlich genannten Farbstoffe. Dargestellt wurden p-Azoanilin, m-Azoanilin, Schmp. 138 bis 140°; p-Azo-o-toluidin, Schmp. 218°; m-Azo-o-toluidin und m-Azo-p-toluidin (Pbl. **13**. 492. DRP. 62 352. 1/2. 90.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Chinondichlorimid auf alkyldisubstituierte m-Amidophenole entstehen grünblaue Farbstoffe von grofser Echtheit. Die besten Resultate lieferte Dimethyl-m-amidokresol, woraus zum Teil schön krystallisierende Farbstoffe entstehen, welche in ihrer Nuance dem Methylenblau ähnlich sind. Zur Darst. werden die angewendeten Komponenten in einem geeigneten Verdünnungsmittel allmählich erwärmt, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Die Farbstoffe eignen sich besonders für Wolle, Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle, welche in grünblauen Tönen licht-, luft- und seifenecht gefärbt werden. (Pbl. **13**. 492. DRP. 62 367. 27/8. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung neuer roter basischer Farbstoffe der Triphenylmethenreihe.* Bei der Kondensation aromatischer Aldehyde mit m-Amidophenolen und deren Substitutionsprodukten entstehen Leukobasen der Triphenylmethanreihe. Dieselben lassen sich durch wasserentziehende Mittel unter Luftabschlufs in andere Leukobasen überführen, die dann äufsert leicht zu den Farbkörpern oxydiert werden. Bei Anwendung von Chlorzink lassen sich diese verschiedenen Phasen der Rk. feststellen; indessen ist es vorteilhafter, durch Anwendung von konz. Schwefelsäure die Wasserabspaltung und Oxydation gleichzeitig zu bewerkstelligen. Die aus Benzaldehyd, Oxybenzaldehyden, p-Brombenzaldehyd dargestellten Farbstoffe sind in verd. A. und salzsäurehaltigem W., die aus Nitro- und Amidobenzaldehyden gewonnenen leicht in reinem W. l.; letztere zeigen stark blaurote Nuance und weniger grofse Fluoreszenz. Von den Oxybenzaldehydderivaten zeichnen sich diejenigen aus Salicylaldehyd vor den Meta- u. Paraprodd. aus. Die Farbstoffe färben tierische Faser, Seide und tannierte Pflanzenfaser ähnlich wie Rhodamin. (Pbl. **13**. 492; DRP. 62 574. 11/4. 89.)

Schlufs der Redaktion: den 16. August 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. No. 10. 6. September.

Apparate.

V. Goldschmidt, *Zwei Hilfsapparate zum Goniometer. Mit fünf Figuren.* Der kleine Justierapparat bietet den Vorteil, daſs das Justieren durch einige Drehungen, deren Reihenfolge genau vorgeschrieben ist, bewerkstelligt wird. Er ist für 2 M von P. Stoe, Heidelberg, Jubiläumsplatz 70, beziehbar. — Beim zweiten Apparate wird das Kollimatorrohr durch zwei gegen einander exzentrisch laufende Platten abgeschlossen; beide tragen Ausschnitte, die durch Veränderung der gegenseitigen Stellung eine Mehrzahl von verschieden gestalteten Signalen ergeben, eine Abwechslung, die für die Beobachtung von groſsem Werte ist. (ZKr. **20**. 344—47. 7/6. Februar. Heidelberg.) Nies.

A. Schrauf, *Ein billiger Erhitzungsapparat für mikroskopische Präparate.* Der Erhitzungstisch ist aus glatter, mit Leim und Borax imprägnierter Holzstoffpappe hergestellt; als Wärmequelle dient ein Brenner, der schwach gekrümmt ist, und bei welchem die Luftzufuhr bis zum vollständigen Nichtleuchten reguliert ist. (ZKr. **20**. 363—64. 6/7. [1/3.] Wien. Min. Mus. d. Univ.) Nies.

L. Callendar, *Platinpyrometer.* Das von Siemens (1874) angegebene Pyrometer, welches auf den Widerstandsunterschieden beruht, die ein Platindraht bei verschiedenen Temperaturen zeigt, leidet an groſser Unsicherheit, die hauptsächlich davon herrührt, daſs der auf einen Thoncylinder aufgewickelte und von einem eisernen Rohr umgebene Platindraht sehr schnell mürbe und spröde wird und dann natürlich ein ganz anderes Leitungsvermögen besitzt als im frischen Zustande. Es kam deshalb vor allem darauf an, den Platindraht vor der Einw. glühender Metalldämpfe oder anderer das Metall angreifender Stoffe zu schützen, u. dies erreichte der Vf. dadurch, daſs er einen doppelten Draht um eine dünne Glimmerplatte wickelte, so daſs der Draht den Glimmer nur an dessen Kanten berührte. Zur Umhüllung wurde statt des eisernen ein Porzellanrohr angewandt. Die Bestimmung erfolgt durch Stöpselung, wodurch direkt Temperaturen von 100 zu 100° fortschreitend abgelesen werden, und durch ein Galvanometer, daſs in 100 Grade eingeteilt ist und eine Ablesung der einzelnen Grade gestattet. (Iron and Steel Inst. London. Mai-Meeting 1892; St. **12**. 606—7.) Bodländer.

Martin Ekenberg, *Apparate für fraktionierte Destillation.* Der Apparat Vfs. soll dasselbe für zwischen 100 u. 250° sd. Fll. leisten, wie Le Bel's Kugelrohr für Fll. von den KK. 40—100°. Bei den gewöhnlichen Fraktionskölbchen legen die Dämpfe einen zu kurzen Weg zurück, um geschieden zu werden, u. der Kolbenhals müſste nach Erfahrungen Vfs. mindestens 25 cm lang sein, wenn die Fraktionierung genau ausfallen sollte. In diesem Falle geht aber die Destillation zu langsam, und Flüssigkeitsteilchen werden mitgerissen. Vf. hat den langen Kolbenhals durch ein schräg liegendes, 4—5 mm weites und 900 mm langes Rohr ersetzt und gefunden, daſs keine Flüssigkeitsteilchen mitgerissen werden. Bei konstanter Luftbadtemperatur wirkt dieses Rohr vollständig scheidend auf die Dämpfe. Das Rohr (Fig. 45) ist als Spirale geformt, an deren höchstem Punkte ein Thermometer eingeschliffen ist. Die

Spirale befindet sich in einem Luftbad, dessen oberer Teil aus Glimmerscheiben besteht, so daſs man die Dest. kontrollieren kann. Die Temperaturregulierung erfolgt durch einen elektrischen Thermoregulator, der mit einem STUHL'schen Kontaktthermometer verbunden ist; dasselbe erreicht man auch durch partielles Schlieſsen des Glasschornsteins. Da der Apparat oben geschlossen ist, so müssen die aufsteigenden warmen Dämpfe vor dem Austritt den unteren Rand des Glascylinders passieren, wodurch eine Regulierung bis auf 0,2° möglich wird, und die Temperatur im oberen

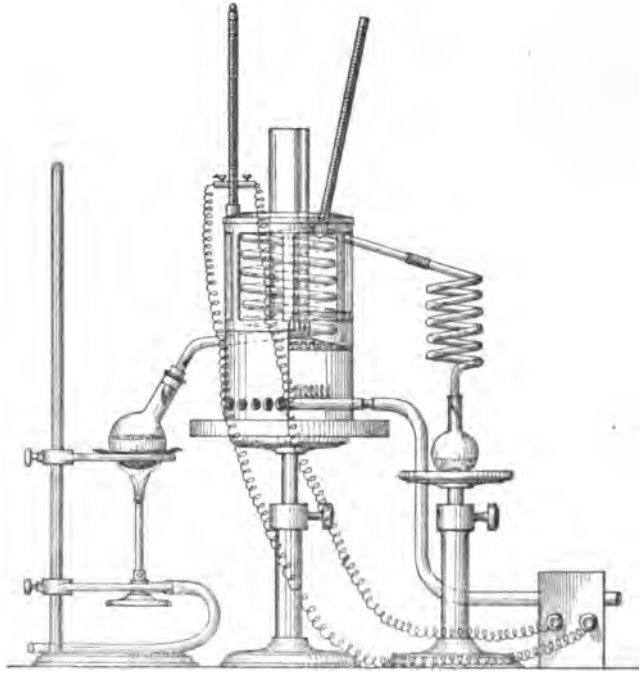


Fig. 45.

und unteren Teile des Luftbades nur um 0,5° differiert. Während der Dest. soll die Fl. im Kolben rasch sd., so daſs sich innen etwas von höheren Fraktionen kondensiert und in einem gleichlaufenden Strome zurückflieſst. — Beleganalysen (Terpentinöl) äuſserst befriedigend. — Unter Benutzung seines Apparates konnte Vf. 20% schwedisches Terpentinöl in französischem nachweisen; Vf. empfiehlt denselben weiterhin zur Unters. von Xylolen, Cumolen, Naphta, Anilin, Erdöl, ätherischen Ölen, ferner zur Dest. im Vakuum in gewissen Fällen. (ChZ. **16**. 958—59. Stockholm. DE LAVAL's Lab.) HEFELMANN.

Th. Paul, *Eine Vorrichtung zum Heiſsfiltrieren.* Das Filtrieren heiſsgesättigter Lsgg. wie auch das Auswaschen von Ndd. mit h. Fll. wird oft dadurch sehr erschwert, daſs diese sich im Trichter zu schnell abkühlen.

Um diesem Übelstande abzuhelfen, sind verschiedene Vorrichtungen im Gebrauch, die teils wie der Heiſswassertrichter für das Filtrieren von h. wss. Lsgg. bestimmt sind, teils wie der Dampftrichter von BERGAMI u. STANGE zum Heiſsfiltrieren leicht entzündlicher Fll. dienen. Bei dem nebenbei abgebildeten Apparate ist das Prinzip des Trichters von BERGAMI u. STANGE beibehalten, ferner aber die Einrichtung ge-

troffen, dafs nicht nur die kondensierte Fl. aus der Trichterspirale ununterbrochen in das Siedegefäfs zurückfliefst, sondern auch der aus der Spirale entweichende Dampf durch einen Luftrückflufskühler verdichtet und hierauf ebenfalls dem Siedegefäfs zugeführt wird. Auf diese Weise ist man im Stande, ununterbrochen, beliebig lange und mit sehr wenig Heizflüssigkeit den Apparat in Thätigkeit zu lassen, ohne dafs es nötig ist, ihn zu beaufsichtigen. Die Einrichtung u. Handhabung des Apparates ist aus der Abbildung leicht ersichtlich.

Im Siedegefäfs *S* wird durch den Brenner *H* die Heizfl., deren K. beliebig hoch liegen kann, zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe steigen durch das Rohr *A* in die Trichterspirale *J*, in welche der zum Filtrieren dienende Trichter eingesetzt wird, u. gelangen von da nebst der auf diesem Wege verdichteten Fl. durch das Rohr *B* in den Cylinder *C*, welcher das ca. 60 cm lange und ca. 2 cm dicke, als Luftrückflufskühler wirkende Glasrohr *D* trägt. (Ist in der Figur verkürzt gezeichnet.) Von *C* führt noch ein engeres Rohr *E* bis nahe an den Boden des Siedegefäfses. Dieses Rohr ist unten am Ende verschlossen, hat indessen seitlich ca. 1 mm über dem

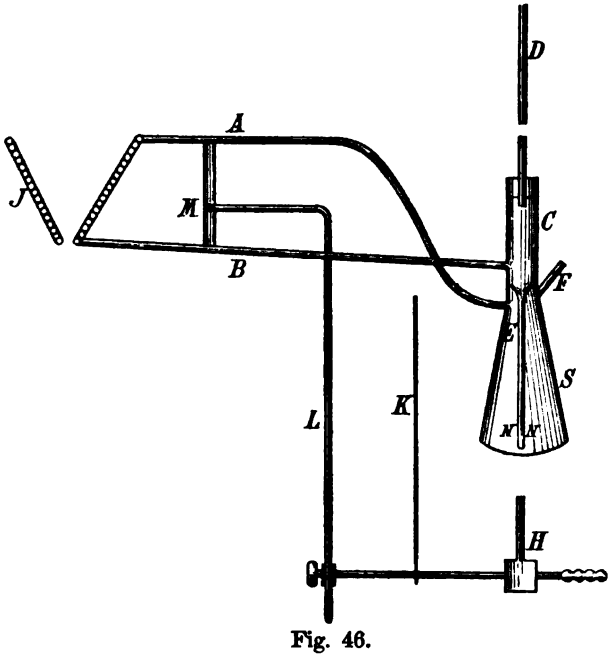


Fig. 46.

unteren Rande eine Anzahl ringförmig angeordneter Löcher *N*. An die beiden Röhren *A* u. *B* ist ein Verbindungsstück gelötet, welches einerseits den einen halbkreisförmig gebogenen Schirm *K* und den Brenner *H* haltenden Stab *L* und andererseits eine Klemme *M* trägt (ist der Deutlichkeit halber in der Zeichnung nur angedeutet), mit welcher der ganze Apparat an jedes Gestell geschraubt werden kann.

Man steigert die Temperatur so lange, bis der Dampf der Heizfl. im Glasrückflufskühler sichtbar wird und sich darin verdichtet. Da die gesamte Fl. durch das Rohr *E* wieder in das Siedegefäfs zurückfliefst, kann man, wie schon oben bemerkt, mit sehr wenig Material (für einen Apparat mittlerer Gröfse sind 30—50 ccm hinreichend) den Apparat beliebig lange in Thätigkeit halten. Die Heizfl. wird durch den Tubus *F* ein- und ausgebracht. Ferner wird dadurch, dafs die Röhren *A* u. *B*

beliebig lang gemacht werden können, und zwischen Flamme und Trichterspirale ein Blechschirm K angebracht ist, die Entzündungsgefahr auch bei leicht entzündlichen Fll. vermieden.

Da die Wärmeleitung des Glases nur gering ist, empfiehlt es sich, um den Trichterinhalt immer auf einer dem K. nahen Temperatur zu erhalten, als Heizfl. einen Körper zu verwenden, dessen K. 40—60° höher liegt, als der der zu filtrierenden Fl. So eignen sich zum Filtrieren von wss. Lsgg. sehr gut käufliches Xylol (K. 134°) oder noch besser Cumol (K. 160—170°). Da der Apparat bis auf das gläserne Steigrohr vollkommen aus Metall (am besten aus hartgelötetem Kupferblech) hergestellt werden kann, ist er unzerbrechlich, u. aufserdem sind zum Anheizen nur wenige Minuten erforderlich. Der Apparat wird in dauerhafter Ausführung von der Firma MAX KÄHLER & MARTINI, Berlin W. Wilhelmstrafse 50, geliefert. (B. **25**. 2208—10. 25/7. [6/7.] Leipzig. OSTWALD's Lab.) WAGNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Natanson, *Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung.* (AGen. [3.] **28**. 5—30. — C. **92**. I. 658.) NERNST.

E. Rimbach, *Zum Verhalten optisch aktiver Körper in Gemischen zweier Lösungsmittel.* Erleidet das Drehungsvermögen einer aktiven Substanz, welche in einem Gemische zweier Lösungsmittel sich befindet, keine Änderung durch die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Fll., so mufs die beobachtete spezifische Drehung $[\alpha]$ sich einfach additiv aus der Zus. der Lsg. berechnen lassen:

$$[\alpha] = [\alpha]_1 P_1 + [\alpha]_2 P_2.$$

$[\alpha]_1$ ist spez. Drehung der aktiven Substanz im ersten Lösungsmittel und P_1 die in der Gewichtseinheit des Gemisches enthaltene Menge des ersten Lösungsmittels; $[\alpha]_2$ u. P_2 beziehen sich auf die zweite Komponente. Setzt man in der bekannten Weise:

$$[\alpha]_1 = \alpha + b_1 q + c_1 q^2,$$

so wird:

$$[\alpha] = \alpha + (b_1 P_1 + b_2 P_2) q + (c_1 P_1 + c_2 P_2) q^2,$$

α bezeichnet also das Drehungsvermögen der aktiven Substanz im reinen Zustande. Durch sehr genaue Messungen, angestellt an Campher, gel. in Essigäther oder in Bzl. oder in Gemischen beider Lösungsmittel, sowie an Terpentinöl unter Anwendung von A. und Eisessig als Lösungsmittel ergeben sich mit der Formel gut stimmende Resultate, wenn der Prozentgehalt der aktiven Substanz etwa 50% übersteigt; bei geringeren Konzentrationen treten kleine Abweichungen zu Tage.

Zusatz von Chlormagnesium zu wss. Dextroselsg. wirkt auf die spezifische Drehung der Dextrose auffallenderweise überhaupt nicht nennenswert ein, Zusatz von Chlorcalcium hingegen so bedeutend steigend, dafs die Beeinflussung nicht als nur von einer einfachen Veränderung des Lösungsmittels herrührend aufgefafst werden darf, um so weniger, als die nach obiger Formel berechneten $[\alpha]_2$, Chlorcalcium als Lösungsmittel aufgefafst, sehr bedeutend mit dem Mengenverhältnis variieren. Von der Konzentration der Dextrose war die Änderung des Drehungsvermögens unabhängig; moglicherweise ist die Unabhängigkeit der Salzwirkung vom Gehalt an aktiver Substanz eine allgemeine Erscheinung. (ZP. **9**. 698—708. 5/7. II. Chem. Lab. Berlin.) NERNST.

Ad. Blümcke, *Über die geometrische Darstellung der Isothermflächen von Gemengen von mehr als zwei Stoffen.* Dieselbe ermöglicht sich bei Wahl eines rechtwinklichen dreiaxigen Kordinatensystems, dessen eine Axe den Drucken, dessen zweite

dem Volum und dessen dritte dem Anteile des dritten Stoffes im Gemenge entspricht; wegen der Einzelheiten mufs auf die Zeichnungen des Originals verwiesen werden. (ZP. **9**. 722—39. 5/7. Nürnberg.) NERNST.

G. Bodländer, *Das Verhalten der Molekularverbindungen bei der Auflösung.* Will man eine Lsg. von AgCl in wss. Ammoniak zur Krystallisation bringen, so verdunstet NH_3, und AgCl bleibt im festen Zustande zurück; erwärmt man aber in einem geschlossenen Gefäfs AgCl mit einer mindestens 8,5%igen Lsg. von NH_3, so scheiden sich beim Abkühlen farblose, durchsichtige Krystalle aus, die beim Trocknen sofort NH_3 abgeben und in AgCl übergehen. Auf indirektem Wege aber konnte Vf. ihre Zus. als der Formel $2AgCl.3NH_3$ entsprechend nachweisen; sie sind also identisch mit der Verb., die durch direkte Vereinigung von AgCl mit gasförmigem NH_3 von hinreichendem Druck erzeugt werden kann.

Mit dem Gehalte einer wss. NH_3-Lsg. wächst die Löslichkeit von AgCl erst sehr rasch, dann aber nur äufserst wenig; die Löslichkeit ist also nicht auf eine blofse lösende Wirkung des NH_3 zurückzuführen, die natürlich immer mehr mit dem Gehalt wachsen müfste, sondern sie ist durch eine chem. Einw. von NH_3 auf AgCl zu erklären; dann kann in der That die Löslichkeit nur mehr steigen, bis die Lsg. an der entstandenen Verb. gesättigt ist. Da ferner die Lsg. auf Zusatz von ammoniakalischer Bleiacetatlsg. einen Nd. von Chlorblei, auf Zusatz von Schwefelammoniumlsg. einen solchen von Schwefelsilber giebt, so mufs sie freie Cl- und Ag-Ionen enthalten, d. h. elektrolytisch dissociiert sein.

Die obigen Schlufsfolgerungen erfuhren durch Gefrierpunktsbestimmungen eine schlagende Bestätigung; Auflösung von AgCl in Ammoniak erhöht den Gefrierpunkt, was nur mit der Annahme verträglich ist, dafs sich eine komplexe Verb. bildet. Berechnet man die Resultate unter der Voraussetzung, dafs $2AgCl.3NH_3$ sich bilde, so folgt, dafs die Verb. elektrolytisch stark dissociiert ist, und zwar ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung das Zwei- bis Dreifache der normalen. Zum gleichen Resultate führt die Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung; würde die Rk. nach dem Schema:

$$2AgCl + 3NH_3 = 2AgCl.3NH_3$$

verlaufen, so müfste die Konzentration D von NH_3, erhoben auf die dritte Potenz, derjenigen F von $2AgCl.3NH_3$ proportional sein, indem die aktive M. von AgCl als einem festen Stoffe konstant ist. Ist die Verb. aber elektrolytisch dissociiert, so mufs $\frac{D^i}{F^3}$ konstant sein, worin i die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, dividiert durch die normale, bedeutet. Nur der letztere Ausdruck ist mit den Löslichkeitsbestimmungen von AgCl in NH_3-Lsg. verträglich. Eine dritte Bestätigung dafür, dafs die Verb. $2AgCl.3NH_3$ elektrolytisch stark dissociiert ist, lieferten die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit.

Zur Entscheidung der Frage nach der Natur der Ionen wurde die Beeinflussung der Löslichkeit von $3AgCl.3NH_3$ durch Zusatz von NH_4Cl und $AgNO_3$ untersucht; in ersterem Falle sank sie stärker als im letzteren, und vermutet Vf. deshalb, dafs die Dissociation hauptsächlich nach dem Schema $(Cl,Cl,Ag_2)NH_3$ erfolge.

Höchstwahrscheinlich bildet auch AgBr mit NH_3 die entsprechende Verb. $2AgBr.3NH_3$, die nach den Löslichkeitsbestimmungen von AgBr in NH_3-Lsg. zu schliefsen etwa ebenso stark elektrolytisch dissociiert ist; wegen der geringen Löslichkeit von AgBr gelang jedoch die Darst. der Verb. in krystallisierter Form auch bei Anwendnng sehr konzentrierter NH_3-Lsg. nicht. (ZP. **9**. 730—43. [Februar.] 5/7. Clausthal.) NERNST.

W. Spring, *Eine Bemerkung über die Arbeit des Herrn H. Le Chatelier: „Über das Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck.* Vf. erinnert

daran, dafs er schon vor LE CHATELIER (92. I. 873) experimentell nachgewiesen habe, dafs durch Kompression fester Körper im feuchten Zustande, also in Berührung mit ihrer gesättigten Lsg., viel leichter kompakte Massen erhalten werden als bei Kompression trockner Pulver. (ZP. 9. 744—45. 5/7. Lüttich.) NERNST.

Gustav Jäger, *Zur Stöchiometrie der Lösungen.* Aus dem Kreisprozefs von VAN'T HOFF zieht der Vf. unter gewissen Vernachlässigungen weitere Schlüsse über den Zusammenhang der Konstanten einer Lösung und gelangt zu den angenähert gültigen Gleichungen:

$$k = \frac{Mr}{4T} \quad \text{und} \quad k = k_0 \frac{1-\varepsilon t}{1+\gamma t},$$

wo r die Verdampfungswärme des Lösungsmittels, ε der Temperaturkoeffizient der Kapillaritätskonstanten, γ der Ausdehnungskoeffizient der Gase, M das Molekulargewicht des Dampfes ist, und k_0 sich aus der Dampfspannung einer Fl. bei verschiedenen Temperaturen nach der Gleichung:

$$p = Ce^{-k_0 \frac{1-\varepsilon t}{1+\gamma t}}$$

berechnen läfst, in welcher p der Dampfdruck, und C und k_0 Konstanten sind. Die nach beiden Methoden für Wasser, Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chlf. und Aceton berechneten Werte von k weichen von einander um etwa 15% ab. Auf demselben Wege ergeben sich zwei verschiedene Möglichkeiten, die Gröfse b zu berechnen, welche den Teil der Verdampfungswärme angiebt, die als Arbeit zur Überwindung der Kapillarkräfte auftritt. Auch hier führen beide Wege der Berechnung zu einer groben Übereinstimmung der Werte für b.

Ähnlich wie früher für die Verdampfungswärme führt der Vf. für die Schmelzwärme einer Lsg. den Nachweis, dafs dieselbe kleiner ist als die des Lösungsmittels, und dafs die Verminderung proportional der Zahl der in der Volumeinheit gelösten Moleküle ist. Für sehr verdünnte Lsgg., bei denen bei weiterer Verdünnung weder eine Wärmetönung, noch eine Volumänderung eintritt, erhält der Vf. eine Beziehung zwischen der spezifischen Wärme einer Lsg. und der zugehörigen Konzentration, die durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$\gamma = \frac{n}{n'} \gamma' + \frac{n'-n}{n} (c - Ap_0 V\alpha),$$

wo γ die spezifische Wärme der Lsg., die n Grammmoleküle in der Volumeinheit gelöst enthält, innerhalb der Temperaturen t und t', γ' die spezifische Wärme der durch Austritt von Lösungsmittel konzentrierteren Lsg. mit n' Grammmolekülen in der Volumeinheit, p_0 der osmotische Druck bei 0°, α der Spannungskoeffizient der Gase, und c die spezifische Wärme des Lösungsmittels ist. Für Lsgg. von NH_4Cl, KCl, NaCl, Na_2SO_4, $BaCl_2$ und $HgCl_2$ in W., von $HgCl_2$ u. $MnCl_2$ in Äthylalkohol u. von $HgCl_2$ in Methylalkohol stimmen die berechneten Werte von γ mit den gefundenen sehr nahe überein, wenn für die wss. Lsg. vollständige Dissociation der Elektrolyten angenommen wird. (MCh. 13. 483—97. 7/4.*].) BODLÄNDER.

Henri Moissan und **Henri Gautier**, *Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Gase.* Die neue Methode, die Vff. vorschlagen, gestattet, das D. eines gasförmigen Körpers mit ungefähr 100 ccm zu bestimmen. Das Prinzip ist dem der DUMAS'schen Methode für Dampfdichtebestimmung analog. Man bestimmt mit der Wage die Differenz zwischen den Gewichten eines bekannten Volums des Gases und der Luft, die beide unter denselben Druck- und Temperaturverhältnissen abgemessen worden sind. Bezeichnet man diese Differenz in Grammen mit p, mit v das gemein-

same Volum des Gases und der Luft bei t^0 und bei dem Drucke H, so ergiebt sich das spez. Gewicht x des Gases aus der Gleichung:

$$p = v \times 0{,}001293\ (x - 1) \times \frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + 0{,}003\,67\,t}$$

Der Apparat (Fig. 47) besteht aus zwei Teilen, dem Meſsapparat B und einem Ballon A, in welchem die Wägung des Gases erfolgt. Der Meſsapparat B besteht aus einem Glascylinder von ungefähr 95 ccm Inhalt, der an seinem oberen Teile durch den Dreiweghahn R geschlossen und an seinem unteren Ende in eine Röhre ausgezogen ist. Diese Röhre trägt Teilstriche, die das Volum zwischen ihnen und dem Hahne R angeben. Die Röhre steht durch einen langen Kautschukschlauch mit einem Quecksilbergefäſs in Verb., das den Hahn R' hat. Durch dieses Gefäſs kann

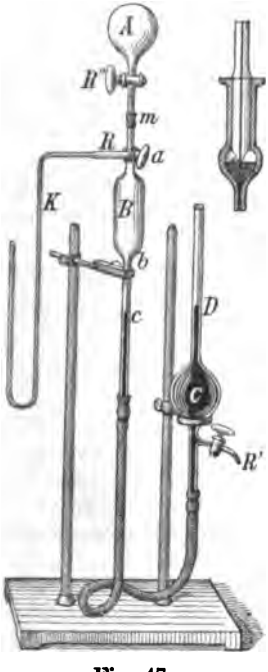


Fig. 47.

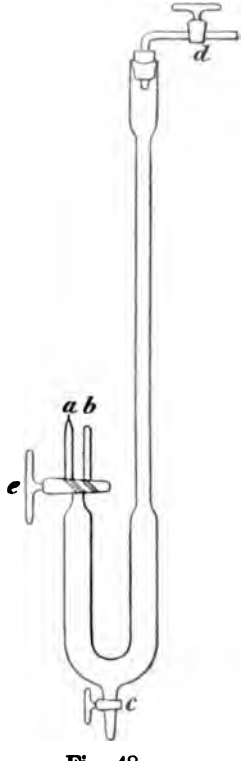


Fig. 48.

man das Gas in dem Meſsapparat unter atmosphärischen Druck stellen. Der Dreiweghahn R steht mit der beinahe kapillaren Röhre K in Verb., durch die man das Gas einsaugen kann. Zur Ausführung des Vers. macht man zunächst den Ballon A luftleer und läſst dann trockne Luft eintreten. Nachdem man diese Operation einige Male wiederholt hat, schlieſst man den Hahn R''. Dann füllt man den Meſsapparat und die Röhre K mit trockenem Quecksilber, indem man das Gefäſs C hebt. Das offene Ende der Röhre K wird in die Röhre geschoben, die das zu untersuchende Gas enthält. Man bedient sich des Apparates wie einer Gaspipette, um etwa 100 ccm in die Röhre ac zu bringen, und dreht den Hahn R so, daſs der Meſsapparat von

dem übrigen Apparat getrennt ist. Dann hebt man das Gefäfs *C*, bis das Quecksilber in *bc* und *D* dieselbe Höhe hat. Der ganze Apparat wird in ein Zimmer mit möglichst konstanter Temperatur gebracht, und man öffnet dann einen Augenblick den Hahn *R''*, um die Luft in *A* auf den atmosphärischen Druck zu bringen, und bestimmt das Gewicht des Ballons. Dann wird der Ballon *A* wieder evakuiert und nach sorgfältiger Einfettung der Schliffstelle *m* an den Mefsapparat angesetzt. Dann werden die Hähne *R* und *R''* langsam geöffnet, und das Gas in den Ballon übergetrieben, indem man das Gefäfs *C* hebt. Man schliefst den Hahn *R''*, nimmt den Ballon von dem Apparate ab und reinigt die Schliffstelle sorgfältig. Der Ballon wird dann mit einer Schwefelsäurewaschflasche in Verb. gesetzt, um trockene Luft einzuführen, bis der Gesamtdruck etwas geringer, als der atmosphärische Druck ist. Endlich wird der Ballon auf die Wage gebracht. Die Gewichte, die man auflegen oder abnehmen mufs, um das Gleichgewicht herzustellen, stellen *p* dar.

Der mögliche Fehler erreicht nicht $^1/_{100}$ unter den ungünstigsten Bedingungen wie beim O u. N, deren Dichte der der Luft sehr nahe liegt. Man erhält also nur angenäherte Werte, aber diese Annäherung ist vollständig hinreichend, um eine Rk. im Laboratorium zu verfolgen und zu verifizieren.

Wegen der Einrichtung der eingeschliffenen Stelle *m* (Fig. 47) bleibt ein kleiner, schädlicher Raum, der mit dem Gase des Mefsapparates erfüllt ist, das nicht in den Ballon eindringen kann. Man bestimmt daher ein für allemal das Volum dieses schädlichen Raumes, das man von dem Werte *v* abzieht. In dem Apparate der Vff. war dieser Raum 1 ccm. (Cr. **115**. 82—86. [11/7.*].) SACHSSE.

Paul C. Freer, *Ein Vorlesungsversuch, die Effusion der Gase betreffend.* Zur Demonstation des Gesetzes, dafs zwei Gase im umgekehrten Verhältnis der Quadratwurzeln ihres Molekulargewichtes aus enger Öffnung diffundieren, verwendet Vf. beigezeichneten App. (Fig. 48 S. 391). Von den beiden Öffnungen *a* u. *b* des Glashahnes, durch welchen man die Kommunikation mit dem U-Rohr herstellen kann, ist die eine *a* kapillar ausgezogen, die andere wie gewöhnlich gelassen. Der Hahn *c* dient zum Ablassen des Hg. Man füllt so viel Hg hinein, als zur Absperrung des U-Rohres erforderlich, leitet durch *d* das zu untersuchende Gas ein u. gieſst hierauf in den langen Schenkel Hg bis zu einer markierten Höhe von ca. 500 mm; während des Durchleitens von Gas wird der Glashahn *c* auf *b* und, nachdem das Quecksilber aufgefüllt, auf *a* gestellt, worauf die Effusion beginnt. Man hat darauf zu achten, dafs die Niveaudifferenz des Hg und das abgesperrte Volum des Gases immer das gleiche ist, und notiert die Zeit, bis zu der das Hg zu einer markierten, nahe dem doppelt durchbohrten Hahne liegenden Stelle gestiegen ist. (ZP. **9**. 669—70. 5/7. Michigan.) NERNST.

Anorganische Chemie.

Henri Moissan, *Kohlenstoffjodür.* Vf. hat neuerdings die Darst. u. die Eigenschaften eines Kohlenstofftetrajodids beschrieben (**91**. II. 369, das man leicht durch Behandlung von Tetrachlorid mit Bortrijodid erhält. Setzt man das Tetrajodid im Vakuum dem Sonnenlichte aus, so spaltet es sich in Jod und in gelbe, glänzende Nadeln von *Kohlenstoffjodür*, C_2J_4. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich auch im diffusen Lichte und macht die Aufbewahrung des Tetrajodids schwierig. Erhitzt man Krystalle des Tetrajodids in einer luftleeren Röhre, so kondensieren sich bei 120° in den kälteren Teilen des Rohres Jodkrystalle, während sich weniger flüchtige Krystalle des Jodürs bilden. Bringt man eine Lsg. des Tetrajodids in Kohlenstofftetrachlorid oder Schwefelkohlenstoff mit Metallen in Berührung, wie Na, Hg oder Ag, so entfärbt sich die Lsg. in der Kälte und nimmt die gelbe Färbung des Jodürs an. Zur Darstellung

gröſserer Mengen des Jodürs zers. man das Tetrajodid mit pulverförmigem Silber. Das Jodür bildet blaſsgelbe Krystalle, D. 4,38, F. 185°, und schon flüchtig unter dem F. Durch langsame Verflüchtigung im Vakuum bei 100—120° erhält man schöne, durchscheinende Krystalle, zum Teil in hexagonalen, stark lichtbrechenden Tafeln. Bei 200° zers. sich die Verb. in Jod und in einen schwarzen Rückstand von Kohle. Das Jodür ist ll. in Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid und Ä., wl. in k. A., ll. in h. A. Wasserstoff ist ohne Einw.; auch bei 200° bildet sich kein HJ. Chlor und Brom greifen das Jodür in der Kälte nicht an, in der Wärme werden sie ohne Entwickelung von Jod absorbiert, wobei sich Bromo- und Chlorojodide bilden, deren Zus. noch nicht festgestellt wurde. Beim Erhitzen des Jodürs im O-Strome schm. dasselbe, zers. sich dann in Jod und Kohlenstoff, und dieser verbrennt. Bei 110° reagiert Schwefel nicht auf das Jodür, darüber bildet sich Schwefelkohlenstoff und freies Jod. Phosphor ist bei seinem F. ohne Einw. auf das Jodür, bei stärkerem Erhitzen erglüht die M., und es bleibt eine schwarze, P-haltige Substanz zurück. Gegen Oxydationsmittel, wie Permanganat, Chromsäure und Salpetersäure, ist das Jodür sehr widerstandsfähig, Schwefelsäure zers. es mit Entwickelung von Joddämpfen und SO_2 bei 250°. Kochende Kalilsg. greift nicht an, schm. Kali liefert Jodoform, Jodkalium und K-Carbonat. (Cr. **115**. 152—55. [18/7.*].) SACHSSE.

A. Chassevant, *Lithiumdoppelchloride. Doppelchlorid von Mangan und Lithium*, $2MnCl.LiCl.6HO$. Die Lsg. der beiden Chloride in äquivalentem Verhältnis wird konzentriert, bis sie strohgelb wird, und dann über Schwefelsäure der Erkaltung überlassen. Es scheiden sich lange, rötliche, sehr zerfliefsliche Nadeln ab, die sich durch W. zers. *Eisensalz*, $2FeCl.LiCl.6HO$, kann nur in einer CO_2-Atmosphäre erhalten werden, weifsgrünliche Nadeln. *Nickelsalz*, $2NiCl.LiCl.6HO$, gelbgrüne Nadeln, die sich ebenfalls mit W. zers. *Kobaltsalz*, $2CoCl.LiCl.6HO$, bildet schöne, blaue Krystalle. (Cr. **115**. 113—15. [11/7.*].) SACHSSE.

A. Werner, *Basisches Calciumnitrat.* Man setzt zu einer in der Kälte gesättigten Lsg. von Calciumnitrat fein verteilten, in etwas W. aufgeschlämmten Kalk, bis dieser sich nicht mehr l. Man schüttelt die Fl. in einer verschlossenen Flasche, wobei dieselbe nach einigen Minuten zu einer halbfesten, aus langen Nadeln bestehenden M. erstarrt. Um die vollständige Umwandlung der Kalkteilchen zu erreichen, läfst man das Gemisch 2—3 Tage lang stehen, wobei man für Temperaturschwankungen sorgt. Diese bewirken teilweise Zers. und Wiederbildung der Verb., und diese chem. Rkk. zerteilen nach u. nach die Kalkteilchen. Alle diese Operationen müssen geschützt vor der CO_2 der Luft ausgeführt werden, die Trennung der neuen Verb. von ihrer klebrigen Mutterlauge erfolgt durch die Saugpumpe auf einem Asbestfilter. Die Zus. ist $Ca(NO_3)_2.Ca(OH)_2.2^1/_2H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 160°. Durch W. wird die Verb. augenblicklich zers., wobei ein fester, aus Kalk und Calciumnitrat bestehender Rückstand bleibt, während der gröfste Teil des letzten Salzes sich auflöst. Die Bildungswärme des wasserfreien Salzes ist:

$$CaN_2O_6 + CaO.H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots +2{,}0 \text{ Cal.}$$

Bei der Verb. mit $2^1/_2$ Mol. W. entwickeln sich +8,4 Cal. (Cr. **115**. 169—71. [18/7.*].) SACHSSE.

A. Bettendorff, III. *Studien über die Erden der Cerium- und Yttriumgruppe.* LAWRENCE SMITH (1878) hatte auf das Vorkommen von neuen Cerit- und Ytteriterden in dem Samarskit von Nordcarolina U. S. A. hingewiesen und aus demselben ein Oxyd (Äquivalentgewicht RO = 109,0; tief orangegelb; Salzlsgg. ohne Absorptionsstreifen) gewonnen, dessen Radikal er Mosandrum nannte. Mit Unterss. des Samarskits befafsten sich ferner MARIGNAC, M. DELAFONTAINE, J. BAHR, R. BUNSEN, P. T. CLEVE, O. M. HÖGLUND, LECOQ DE BOISBAUDRAN. Es wurden in demselben

u. a. erkannt: Terbinerde, Samarerde ($Y\beta$) (RO = 120,5), Gadolinerde ($Y\alpha$), und erwies sich die SMITH'sche Erde als ein Gemenge. Zur Unters. benutzte Vf. die gadolinerdehaltigen Orthite von Strömsböe bei Arendal, sowie von Hitteröe. Die Samarerde wurde durch Behandeln der konz. neutralen Nitrate mit Kaliumsulfat (s. 2. Mitt. **91**. II. 247), von der Terbin- und Gadolinerde getrennt und hierauf die beiden letzteren durch partielle Fällung der Nitrate mit verd. Ammonlsg. von einander geschieden. Hierbei gingen alle noch vorhandenen Spuren von Samarerde in das Gadolinerdematerial, so dafs das Terbinerdematerial frei davon war. Zur Reinigung der Gadolinerde von der Samarerde wurde ihre Nitratlsg. wiederum mit verdünnter Ammonlsg. partiell gefällt und die in den ersten Fällungen vorhandene Samarerde mittels K_2SO_4 aus der konz. neutralen Nitratlsg. ausgeschieden. Als Mafsstab für die Reinheit und Einheit der Gadolinerde dienten das Äquivalentgewicht (RO = 120,18; R_2O_3 = 360,54) und das Löslichkeitsverhältnis in gesättigter Kaliumsulfatlsg. Aus den Äquivalentgewichten ergiebt sich das Atomgewicht des *Gadoliniums* zu R = 104,22, R^{III} = 156,33. — Die heftig geglühte Gadolinerde ist ein fast weifses Pulver mit schwachem Stich ins Gelbe, ll. in Säuren, giebt farblose Salze, wird beim heftigen Glühen im Wasserstoffstrom hellgrau und beim Glühen im Luftstrom wieder weifs. Bei heller Rotglut an der Luft erhitzt, zeigt die Gadolinerde in Vakuum intensive, feuerrote Kathodolumineszenz. Spektrum: orangerote Linie von grofser Helligkeit und Schärfe (Wellenlänge $\mu\mu$ 6094), ferner mehrere sehr lichtschwache Andeutungen von Streifen. — Das von LECOQ DE BOISBAUDRAN beschriebene Funkenspektrum des Gadoliniumchlorids konnte Vf. nicht erhalten. (A. **270**. 376—83. 20/6. [20/5.].)

WACHTER.

Ch. Lepierre und **Lachaud**, *Nickel- und Kobaltverbindungen.* Vff. beschreiben folgende Salze: $3(NiSO_4)2(H_4N)_2SO_4$. Man behandelt Nickelsulfat oder das Carbonat oder Oxyd mit dem 5—6-fachen Gewicht saurem Ammoniumsulfat in der Schmelzhitze. Es bildet sich in der Schmelze ein krystallinischer Nd., von dem man das geschmolzene Sulfat abgiefst. Man behandelt den Nd. mit sehr wenig W. und dann mit starkem A. bis zur Entfernung aller Verunreinigungen. Das Auswaschen mufs sehr rasch geschehen, denn das Prod. nimmt mit grofser Geschwindigkeit und unter starker Wärmeentwickelung, wie gebrannter Kalk, W. auf. Bei fortgesetztem Erhitzen dieses Salzes im Ammoniumsulfat entsteht das oktaedrische Salz $NiSO_4$. Setzt man aber dem Ammoniumsulfat, das man zur Schmelze braucht, etwas mehr Schwefelsäure zu, als zur Bildung von saurem Sulfat nötig ist, so erhält man beim Schmelzen ohne vorausgehende Bildung des oben erwähnten Doppelsulfats ein prismatisches Salz von derselben Zus. $NiSO_4$, aber abweichenden krystallographischen und physikalischen Eigenschaften. Die Thatsache, dafs hier ein wasserfreies Salz unter zwei verschiedenen Formen erscheint, erklärt sich aus einem kleinen Überschufs (etwa 0,5%) von Schwefelsäure, der in dem Salze nach der letzten Darstellungsmethode zurückgehalten wird. Die beiden Nickelsulfate geben bei starkem Glühen Nickeloxyd, das in der Form des Salzes erscheint, also oktaedrisch oder prismatisch. Das oktaedrische Oxyd giebt bei Reduktion durch H bei Dunkelrotglut Nickel mit derselben Form. Die Resultate mit Kobalt waren dieselben. Es wurde erhalten $3CoSO_4 2(H_4N)_2SO_4$ und $CoSO_4$ ebenfalls in zwei verschiedenen Formen, oktaedrisch oder prismatisch. Das prismatische Salz enthält ungefähr 0,6% überschüssige Schwefelsäure. (Cr. **115**. 115—17. [11/7.*].)

SACHSSE.

M. Vèzes, *Ein Chlornitrosalz des Palladiums.* Dem beständigsten Salze der Platinreihe (vgl. **92**. II. 315), dem Salze $Pt(NO_2)_2Cl_2K_2$, entspricht nach den Verss. des Vfs. ein Palladiumchloronitrit, $Pd(NO_2)_2Cl_2K_2$. Man erhält dasselbe durch vorsichtige Einw. von HCl auf Kaliumpalladiumnitrit in Verhältnissen, die der Formel $Pd(NO_2)_4K_2 + 2HCl$ entsprechen, oder durch Einw. von K-Nitrit auf Kaliumchloropalladit, oder endlich

durch Einw. von Kaliumchloropalladit auf Kaliumpalladiumnitrit. Diese drei Umsetzungen kann man durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$Pd(NO_2)_4K_2 + 2HCl = Pd(NO_2)_2Cl_2K_2 + 2HNO_2,$$
$$PdCl_4K_2 + 2KNO_2 = Pd(NO_2)_2Cl_2K_2 + 2KCl,$$
$$PdCl_4K_2 + Pd(NO_2)_4K_2 = 2Pd(NO_2)_2Cl_2K_2.$$

Das Salz ist mit dem Platodichloronitrit isomorph. (Cr. **115**. 111—13. [11/7.*].)
SACHSSE.

E. Fink, *Phosphopalladiumverbindungen.* SCHÜTZENBERGER hat die Existenz von Verbb. dargethan, die Platin, Phosphor u. Chlor enthalten, Vf. hat die analogen Palladiumverbb. dargestellt. In einem langhalsigen Ballon wurden 106,5 Teile trockenes, fein verteiltes Palladium und 208,5 Teile Phosphorpentachlorid auf 250° erhitzt. Es entstand eine rotbraune Fl., die beim Erkalten fest wurde. Das Prod. ist l. in Bzl. und krystallisiert daraus in braunen Nadeln von der Zus. PCl_5Pd oder PCl_3PdCl_2. Die Verb. ist an der Luft veränderlich u. wird durch W. augenblicklich in HCl und eine Säure von der Formel $P(OH)_3PdCl_2$ zers. Die Säure bildet gelbrote, zerfliefsliche Krystalle. Die Einw. von A. ist ähnlich, es entstehen die der Säure entsprechenden Äther. Der Methyläther läfst sich aus Bzl. umkrystallisieren u. hat die Zus. $P(CH_3O)_3PdCl_2$. Der Äthyläther hat die entsprechende Zus. Die Verb. PCl_3PdCl_2 verbindet sich in Bzl. gelöst mit Phosphortrichlorid und bildet damit gelbe, seidenglänzende Nadeln. Dieselben werden ebenfalls durch W. und durch A. zers., wobei Verbb. entstehen, die weiter unters. werden sollen. (Cr. **115**. 176—77. [18/7.*].)
SACHSSE.

Max Gröger, *Über eine neue Jodverbindung des Bleies.* Zur Darst. der Verb. l. man 10 g Jod in 100 ccm absolutem A., dann 50 g krystallisiertes Bleiacetat in 150 ccm W. und 300 ccm absol. A., mischt beide Lsgg. in einer Stöpselflasche und läfst diese gut verschlossen bei Zimmertemperatur 14—16 Stunden stehen. Hierauf filtriert man die Fl., aus welcher sich eine kleine Menge basisches Bleijodid abgeschieden hat, rasch durch ein mit A. befeuchtetes Faltenfilter und vermischt das Filtrat sofort mit 1 l destilliertem W. Es scheidet sich hierdurch ein braunroter Nd. aus, welchen man sogleich an der Wasserstrahlluftpumpe abfiltriert und mit kaltem, möglichst CO_2-freiem W. wäscht. Den feuchten Nd., der viel freies Jod enthält, läfst man bei Zimmertemperatur an der Luft so lange liegen, bis der Jodgeruch verschwunden ist. Der Nd. giebt bei mäfsig starkem Erhitzen freies Jod ab, das aus dem Gewichtsverlust und durch Einleiten in Kalilauge, Ansäuern der Lauge und Titrieren mit Thiosulfatlsg. bestimmt wurde; der Rückstand enthält PbJ_2 und PbO, ist in h. verd. Essigsäure l., und aus der Lsg. wurde das Jod durch Silbernitratlsg. gefällt u. als Jodsilber bestimmt. Das Blei wurde in einer besonderen Probe durch Verjagung des Jods, Auflsg. in HNO_3 und Eindampfen mit H_2SO_4 als Bleisulfat bestimmt. Die Zus. des Produktes entspricht sehr nahe der Formel $PbO.PbJ_2.J_2$. Die Verb. ist ein Pulver von dunkel bräunlich-violettroter Farbe, bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft unverändert und verliert bei 100° sehr langsam Jod, bei 200° sehr schnell. Es bleibt ein chromgelbes Pulver der Zus. $PbO.PbJ_2$ zurück. Beim Kochen des *Trijodbleioxyjodids* mit W. entweicht Jod, u. es entsteht ein gelblich weifser, in W. unl. Nd. der Zus. $Pb(OH)_2PbJ_2$. Absoluter A. löst in der Kälte nur sehr geringe Mengen des Trijodbleioxyjodids auf, u. das Ungelöste bleibt braunviolett; wenn nur ein mechanisches Gemisch von Jod mit Bleioxyjodid vorläge, würde abs. A. demselben das freie Jod entziehen. (MCh. **13**. 510—15. Brünn. Chem. Lab. d. deutschen Staatsgewerbeschule. [5/5.].)
BODLÄNDER.

H. Baubigny und **E. Péchard**, *Verwitterung des Kupfersulfats und anderer Metallsulfate.* Vff. haben Krystalle von *Kupfersulfat* aus vollständig neutraler Lsg.

und aus einer mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lsg. dargestellt und dann über Schwefelsäure verwittern lassen. Dabei ergab sich, dafs das Salz aus saurer Lsg. viel schneller verwittert, als das Salz aus neutraler Lsg. Will man also ein beständiges Hydrat haben, so mufs man das Salz aus einer gegen Methylorange genau neutralen Lsg. krystallisieren lassen. Das Gleiche gilt auch für *Kobaltsulfat*. Dieses Salz ist an trockener Luft beständig, unter der Bedingung, dafs die Fl., aus der es auskrystallisierte, gegen Methylorange neutral war. Sowohl aus neutraler, als aus saurer Lsg. krystallisiert *Zinksulfat* als $ZnSO_4.2H_2O$. Das Salz aus saurer Lsg. verliert rasch 3 Mol. W., während das neutrale Salz nur eins verliert. Von diesem Augenblicke an verwittert das neutrale Salz rasch u. erreicht die Zus. des sauren Salzes. Von Doppelsulfaten wurden untersucht die Doppelsulfate von Kobalt und Kali, Zink und Kali, und der Ammoniak- und der Chromalaun. Diese Salze unterscheiden sich von den vorigen dadurch, dafs die Lsg., aus der sie entstehen, sehr sauer sein mufs, damit die Aciditāt Einflufs auf die Geschwindigkeit der Verwitterung hat. Dieser Unterschied beruht darauf, dafs diese Doppelsalze bei ihrer Krystallisation aus einer sauren Fl. fast alle Säure in der Mutterlauge lassen und nur eine minimale Menge davon aufnehmen. (Cr. **115**. 171—74. [18/7.*].) SACHSSE.

G. Rousseau und **G. Tite**, *Zersetzung basischer Nitrate durch Wasser*. Erhitzt man basisches Kupfernitrat einige Stunden mit W. auf 150—160°, so verwandelt es sich in Kupferoxyd. Die Erscheinung beruht auf dem thermischen Vorwalten der Salpetersäure, denn aus den Bestimmungen BERTHELOT's folgt, dafs die Lösungswärme dieser Säure sehr rasch mit der Temperatur steigt. Sie schwankt zwischen 7,15 Cal. bei 9,7° und 10,8 Cal. bei 100° und kann so den thermischen Effekt, der der Verb. der Säure mit dem Oxyd entspricht, übersteigen. Diese Zers. tritt auch bei anderen basischen Nitraten ein. DITTE hat gezeigt, dafs das *basische Wismutnitrat*, $Bi_2O_3.N_2O_5.2H_2O$, durch viel sd. W. in das noch basischere Salz $2Bi_2O_3.N_2O_5$ übergeht. Erhitzt man das letzte Salz mit einem grofsen Überschusse von W. und einem Stückchen Marmor (zur Sättigung der frei werdenden Säure) lange Zeit auf ungefähr 200°, so erhält man endlich Bi_2O_3. Auch das *Urannitrat* geht anfänglich in ein basisches Salz über, das sich dann weiter in $Ur_2O_5.H_2O$ verwandelt. (Cr. **115**. 174—75. [18/7.*].) SACHSSE.

F. Kehrmann und **M. Freinkel**, *Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. II.* (Vgl. **91**. II. 525.) 1. Zunächst beschreiben Vff. noch einige Salze der Formel: $7RO.P_2O_5.22WO_3$, so z. B. das Salz $3Ag_2O.4BaO.P_2O_5.22WO_3 + H_2O$ und das Salz: $5BaO.2K_2O.P_2O_5.22WO_3 + 48H_2O$. Kurz erwähnt werden noch: ein K-Sr-Salz, ein K-Hg-Salz, ein Ba-Hg-Salz und ein NH_4-Pb-Salz. — 2. *Phosphorwolframsäure mit $21WO_3$*. Formel: $3H_2O.P_2O_5.21WO_3 + H_2O$. Die Säure der Formel: $7H_2O.P_2O_5.22WO_3$ läfst sich nicht isolieren, weil sie sofort in Phosphorduodecimwolframsäure u. die Säure mit $21WO_3$ zers. wird. Letztere erhält man durch Zers. des Salzes $7K_2O.P_2O_5.22WO_3 + aq.$ mit verd. HCl in Form des K-Salzes (sechsseitige, durchsichtige, glänzende Säulen). Das K-Salz wird in h. W. gel., mit NH_4Cl in das NH_4-Salz übergeführt und dieses mit Königswasser zersetzt. — Diese neue dritte in freiem Zustande erhältliche Phosphorwolframsäure ist sll. in W. und bildet konzentrisch angeordnete, vierseitige farblose Prismen, die an der Luft verwittern. Sie ist beständig gegen h. konz. HCl und h. konz. HNO_3, bildet l. K- und NH_4-Salze im Gegensatz zu der Phosphorluteowolframsäure und ist im übrigen dreibasisch wie die anderen beiden Säuren. Salze: $3K_2O.P_2O_5.21WO_3 + aq.$; $3(NH_4)_2O.P_2O_5.21WO_3 + aq.$ (dünne, sechsseitige Säulen). Die wss. Lsg. beider Salze trübt sich beim Sd. Das Ag-Salz, ähnlich dem K-Salz, ist in sd. wss. noch leichter zers. (B. **25**. 1966—73. 13/6. [Dez. 1891.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

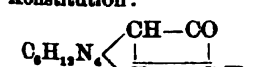
Organische Chemie.

F. Krafft und **L. Reuter**, *Zur Kenntnis der höheren Acetylenhomologen.* Ausgehend von Olefinen, die aus normalprimären Alkoholen, $C_nH_{2n+1}.CH_2.CH_2.OH$, durch Wasserabspaltung entstanden, hat Krafft (B. **17**. 1372) einige höhere Acetylenhomologe dargestellt, indem er die Dibromide dieser Olefine bei etwa 170° mit alkohol. KHO behandelte. Neuerdings hat Favorsky (**88**. 242) festgestellt, daſs monosubstituierte Acetylene, z. B. $CH_3.CH_2.CH_2.C:CH$, durch Erhitzen mit alkohol. KHO auf 180° in isomere disubstituierte Acetylene, z. B. $CH_3.CH_2.C:C:CH_3$, übergehen. Es könnten auch die früher beschriebenen Acetylene bei der notwendigen Behandlung mit alkohol. KHO in disubstituierte übergegangen sein. Die Unters. hat dies bestätigt. Es sind die bekannten höheren Acetylene, vom Dodecyliden aufwärts als disubstituierte Acetylene aufzufassen, die durch metallisches Na bei 200—250° in die monosubstituierten übergehen. Diese, die im Gegensatze zu den disubstituierten Ndd. mit Metallsalzen liefern, lassen sich auch aus höheren Alkylenbromiden durch trocknes Kali gewinnen. Endlich gehen die monosubstituierten durch alkohol. KHO bei 150° wieder in die beständigen disubstituierten über. Als unterscheidendes Reagens dient besonders alkohol. Silbernitrat. Die nunmehr erhaltenen wahren, monosubstituierten Acetylene haben folgende Eigenschaften. *Tetradecylacetylen*, $C_{14}H_{29}.C:CH$, F. 15°, K_{15}. 155°, D_{15}. 0,7999, D_{20}. 0,7965; *Hexadecylacetylen*, $C_{16}H_{33}.C:CH$, F. 26°, K_{15}. 180°, D_{26}. 0,7983, D_{30}. 0,7955; *Dodecylacetylen*, $C_{12}H_{25}.C:CH$, fl., K_{15}. 128°; *Decylacetylen*, $C_{10}H_{21}.C:CH$, K_{15}. 95—97°.

Da die wahren, monosubstituierten Acetylene tieferen F. und K. und kleinere D. haben, betrachten sie Vff. als Atomkomplexe mit lebhafterer Schwingung und stellen dies in Vergleich mit der gröſseren Reaktionsfähigkeit, indem sie, nicht aber die disubstituierten, mit Metallsalzen in Rk. treten. (B. **25**. 2243—51. 25/7. [11/7.] Heidelberg. Krafft's Lab.) Wagner.

R. Vidal, *Einwirkung von Metalloidnitriden und Hydronitriden auf Hydroxycarbonverbindungen.* Vf. hat früher (**91**. I. 1028) die Einw. von Phospham auf Methyl- und Äthylalkohol beschrieben und findet nunmehr die Deutung, die er damals diesen Rkk. gegeben hat, durch die Einw. von Phospham auf Phenol bestätigt. Das hierbei entstehende Prod. hat alle Eigenschaften des Diphenylamins. Das Phospham ist nicht die einzige N-Verb., die mit Hydroxylverb. Amine erzeugt. Dieselben Prodd. entstehen auch bei Einw. von Bornitrid auf Methylalkohol und Phenol. Mit β-Naphtol entsteht eine Substanz, die gleiche Zus. mit den Dinaphtylaminen hat, sich aber von diesen durch ihre Eigenschaften unterscheidet, sie schm. bei 225° u. verbindet sich nicht mit Säuren. (Cr. **115**. 123—24. [11/7.*].) Sachsse.

L. Hartung, *Zur Kenntnis des Hexamethylenamins.* Das zur Aufklärung der Konstitution des Hexamethylenamins vom Vf. unternommene Studium der Einw. von Säurechloriden etc. auf dasselbe führte zu folgenden Resultaten: 1. Mit Benzoylchlorid behandelt, verhält sich das Hexamethylenamin wie eine tertiäre Base, indem hierbei das Additionsprod. $C_6H_{12}N_4Cl(COC_6H_5)$ (leicht zersetzlicher, weiſser, amorpher Körper, wl. in h. A., unl. in Ä., Bzl.), entsteht. Beim Erwärmen entwickelt dasselbe Formaldehyd und Ammoniak. — 2. Mit Monochloressigsäureäthylester (1 Mol.) erhitzt (110°), liefert die Base (2 Mol.) unter Abspaltung von A. eine Verb. von der Konstitution:



(in wss. Lsg. zersetzliche, fast farblose Masse. ll. in W., A.), und wirkt das Hexamethylenamin auch hier als tertiäre Base. Geschieht die Einw. des Esters in alkoh. Lsg., so resultiert das Chlorhydrat derselben Verb. $C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl$ (sehr hygroskopische Nädelchen, ll. in W., A.; unl. in Ä., Bzl.). — 3. Einleiten von

schwefliger Säure in eine heiſse Lsg. von Hexamethylenamin in absol. A. bewirkt die Entstehung der Verb. der Zus. $C_6H_{11}N_3SO_3$ (in W. sll. weiſse Masse), welche durch die Analyse gefundene Formel mindestens zu verdoppeln ist. — Verbb. derselben Zus. resultieren auch bei Anwendung von Isopropyl-, resp. Isobutylalkohol statt des Äthylalkohols. Bei Methylalkohol entsteht der Körper $C_6H_{22}N_4S_2O_{10}$ von wesentlich gleichem Verhalten; bei Benzollsg. dagegen bildet sich mittels SO_2 die Verb. $C_6H_{12}N_4 \cdot SO_2$ (farbl., krystallinisch). — 4. Die Behandlung von Hexamethylenamin in Eg.-Lsg. mit salpetriger Säure bewirkte Abscheidung eines amorphen festen Prod. unter Entw. von hauptsächlich Stickstoff, Stickoxyd und Kohlensäure. Mit Kalilauge entwickelt der feste Körper Ammoniak, Methylamin und Formaldehyd, mit konz. Schwefelsäure: Salpetersäure, und scheint derselbe daher das salpetersaure Salz eines Spaltungsprod. des Hexamethylenamins zu sein. — Erwähnt sei, daſs Methylamin sich auch sonst bei Zerss. des Hexamethylenamins bildet, z. B. beim Kochen mit wss. Salzsäure, beim Behandeln mit Salpetersäure etc. — 5. Mit Anilin auf 190° erhitzt, bildet sich aus Hexamethylenamin Anhydroformaldehydanilin (Methylenanilin), $C_6H_5N{=}CH_2$ (F. 140 bis 195° unter Zers., farblose Blättchen aus A.). (Jpr. [2.] **46**. 1—20. 25/6. [Jan.] Leipzig. Lab. von E. v. MEYER.) WACHTER.

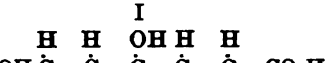
Emil Fischer, *Über kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Glukose*. Die WINKLER'sche Synthese von Oxysäuren aus Aldehyden mittels Cyanwasserstoff wurde von KILIANI auf die Zuckerarten übertragen. Durch Reduktion der hierbei aus primär entstandenen Oxysäuren gebildeten Laktone mit Natriumamalgam findet nach Vf. Verwandlung in die zugehörigen Zucker statt. Beide Methoden kombiniert, gestatten den Aufbau kohlenstoffreicherer Zuckerarten. Es wurde die Brauchbarkeit der Synthese zuerst an der Mannose (**90**. II. 430) gezeigt und ferner beobachtet, daſs die Anlagerung der Blausäure bei den Zuckerarten zwei stereoisomere Produkte liefert (**90**. II. 647). Die nachfolgenden Verss. des Vfs. beweisen, daſs aus jedem bekannten Zucker alle kohlenstoffreicheren Oxysäuren, Zucker und mehrwertigen Alkohole, welche durch die Theorie vorhergesehen sind, thatsächlich gewonnen werden können. Als Ausgangskörper nahm Vf. den wichtigsten Zucker, die d-Glukose, deren Verbindungsfähigkeit mit Blausäure schon KILIANI gezeigt hat. Die Einw. von Blausäure auf Traubenzucker geschieht im gröſseren Maſsstabe am besten in verd. Lagg. (5 kg Zucker auf 25 l 3%iger wss. Blausäure), unter Zusatz von wenig Ammoniak (10 ccm) zur Einleitung der Rk. und bei einer Temperatur von 25°. Nach sechs Tagen wird die Fl. mit Barytwasser (6,7 kg $Ba(OH)_2$ in 20 l W.) gekocht, Barium und unveränderte Blausäure durch Schwefelsäure (Kochen) entfernt und hierauf zum dicken Sirup eingedampft. Die beiden hierbei entstandenen stereoisomeren Produkte bezeichnet Vf. mit α- und β-Glukoheptonsäure, von welchen das Lakton der α-Verb. in gröſserer Menge (35% des angewandten Zuckers) zuerst auskrystallisiert, und die β-Heptonsäure aus den letzten Mutterlaugen mittels Brucin gewonnen wird. Ihre Laktone liefern bei der Reduktion die α- und β-Glukoheptose. Aus ersterer resultieren mittels Blausäure abermals zwei Stereoisomere, die α- und β-Glukooktonsäure, die ihrerseits wiederum mittels Natriumamalgam zu α- und β-Oktose führen. Aus der α-Oktose gelangt man analog zu zwei Nononsäuren, zu Glukononosen und zu dem ersten neunwertigen Alkohol, dem Glukononit. — Die Struktur der neuen Substanzen folgt aus der Synthese. Die Konfiguration ist nur bei den Verbb. mit sieben Kohlenstoffatomen festgestellt, und zwar ergiebt sich aus der Projektionsformel des Traubenzuckers:

$$\begin{array}{l} \quad H\ \ H\ \ OH\ H \\ CH_2OH \cdot \dot{C} \cdot \dot{C} \cdot \dot{C} \cdot \dot{C} \cdot COH \\ \quad \dot{O}H\ \dot{O}H\ \dot{H}\ \ \dot{O}H \end{array}$$

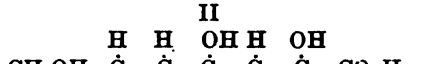
für die α-Glukoheptonsäure die Formel (I), für die β-Glukoheptonsäure die Formel (II), da die aus ersterer gewonnene Laktonsäure $C_7H_{10}O_8$ optisch inaktiv, und die aus der β-Glukoheptonsäure erhaltene isomere Laktonsäure optisch aktiv ist.

Aus der α-Glukoheptose (III) müssen sich mittels Cyanwasserstoff die beiden Säuren (IV) und (V) ergeben, von welchen sich jedoch auf obigem Wege nicht feststellen läfst, welches von ihnen die Konfiguration für die α-, resp. β-Glukooktonsäure ist, da aus beiden durch Umwandlung in die zweibasische Säure ein optisch aktives Produkt resultieren mufs. Vf. gebraucht daher für beide Glukooktonsäuren die Formel (VI).

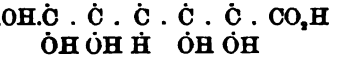
I



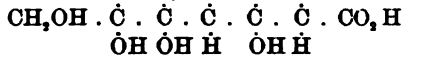
II



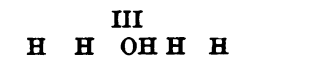
III



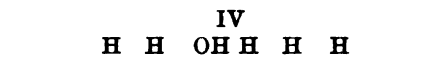
IV



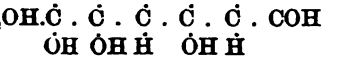
V



VI



Hinsichtlich des Mengenverhältnisses beider stereoisomeren Produkte wurden bei optisch inaktiven Ausgangsmaterialien bisher nur racemische Produkte gewonnen, d. h. beide Isomere in gleicher Quantität. Bei den vorliegenden Synthesen, wo die als Ausgangsmaterial dienenden Zuckerarten schon asymmetrische Systeme sind, gilt diese Regel nicht mehr, und es überwiegt z. B. bei den Glukooktonsäuren die α-Verb. an Menge bedeutend die β-Verb., und ist der Verlauf der Rk. eine Funktion der Temperatur. — *Verbindungen:* a. *Glukoheptonsäuren* (s. o.) und Derivate: 1. *α-Glukoheptose* (III), $C_7H_{14}O_7$ (F. 180—190°, rhombische Tafeln von schwach süfsem Geschmack, sll. in h. W., swl. in absol. A., schwache Birotation: $[\alpha]_D^{20} = -19{,}7°$ bei Lsg. unter gelindem Erwärmen; $[\alpha]_D^{20} = -25°$ bei Lsg. ohne Erwärmen; durch Bierhefe nicht vergärbar), erhalten aus α-Glukoheptonsäurelakton mittels Natriumamalgam und verd. H_2SO_4 in der Kälte, wird mittels Brom in die Heptonsäure zurückverwandelt, liefert: *α.* das *Phenylhydrazon*, $C_7H_{14}O_6.N_2HC_6H_5$ (F. gegen 170° unter Zers., Krystalle aus h. absol. A., sll. in W.); — *β.* das *Osazon*, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$ (F. gegen 195° unter Gasentwickelung, gelbe Nadeln, l. in A.); — *γ. Hexacetylglukoheptose*, $C_{19}H_{26}O_{13}$ (F. 156°, krystallinisch, l. in h. W.), mittels Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink; — *δ. Decacetyldiglukoheptose*, $C_{54}H_{46}O_{33}$ (F. 131—132°), mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. — 2. *α-Glukoheptit*, $C_7H_{16}O_7$ (F. 127—128°, Prismen aus h. Methylalkohol, inaktiv), aus α-Glukoheptose durch weitere Einw. von Natriumamalgam; Derivate desselben: *α. Heptacetylverb.*, $C_7H_9O_7(C_2H_3O)_7$ (F. 113—115°, mkr. Platten); — *β. Benzalverbindung*, $C_7H_{14}O_7 : CH.C_6H_5$ (F. 214°, Nadeln aus h. A.). — 3. *β-Glukoheptonsäure* (II), Derivate: *α. Lakton*, $C_7H_{12}O_7$ (F. 151—152°, Nadeln, sll. in W., h. A.; Birotation: $[\alpha]_D^{20} = -67{,}7°$ und 68,6°); — *β. Phenylhydraxid*, $C_7H_{12}O_7.N_2H_2.C_6H_5$ (F. 150—152°, gelbl. Blättchen aus h. absol. A.). — Die β-Glukoheptonsäure wird durch Erhitzen des Pyridinsalzes in die α-Verb. verwandelt und giebt bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,2) bei 40° die *Pentoxypimelinsäure*, resp. deren Monolakton (Laktonsäure), $C_7H_{10}O_8$ (F. gegen 177° unter Gasentwickelung, farblose Blättchen, resp. Nadeln oder Prismen). —



4. *β-Glukoheptose* (schwach gelb gefärbter Sirup), aus dem Lakton mittels Natriumamalgam, liefert das *Phenylhydrazon*, $C_7H_{14}O_6.N_2HC_6H_5$ (F. ca. 192°, farblose Nadeln aus h. A.), und das *Phenylosazon*, $C_{19}H_{24}N_4O_5$, gelbe Nadeln; identisch mit dem Osazon

der α-Glukoheptose, da bei dessen Bildung die die Isomerie bedingende Asymmetrie des einen Kohlenstoffatoms verschwindet. — 5. Die aus α-Glukoheptonsäure gewonnene Pentoxypimelinsäure (KILIANI) erwies sich nach Vf. als optisch inaktiv. — b. *Glukooktonsäuren* und Derivate: 1. *α-Glukooktonsäure* (VI), resp. deren *Lakton*, $C_8H_{14}O_8$ (F. 145—147°, krystallinisch, sll. in W., wl. in Methylalkohol, reagiert neutral, $[\alpha]_D^{20} = +45{,}9°$), liefert ein in farblosen Nadeln krystallisierendes *Bariumsalz*, $(C_8H_{15}O_9)_2Ba$ und ein gegen 215° schm. *Phenylhydrazid* (farblose Nadeln). — 2. *α-Glukooktose*, $C_8H_{16}O_8 + 2H_2O$ (F. 93°, weifse Nadeln aus Methylalkohol), schmeckt süfs, zeigt alle gewöhnlichen Zuckerrkk., liefert das *Phenylhydrazon*, $C_8H_{16}O_7.N_2H.C_6H_5$ (F. gegen 190°, Nadeln oder Prismen aus h. W.) und das *Phenylosazon*, $C_8H_{14}O_6(N_2H.C_6H_5)_2$ (F. 210—212° u. Zers., gelbe Nädelchen aus A.). — 3. *α-Glukooktit*, $C_8H_{18}O_8$ (F. 141°, weifse Nadeln aus h. Methylalkohol, sll. in W., $[\alpha]_D^{20} = +2{,}0°$), aus α-Glukooktose mittels Natriumamalgam. — 4. *β-Glukooktonsäure* (VI), resp. deren *Lakton*, $C_8H_{14}O_8$ (F. 186—188°, Prismen aus konz. wss. Lsg., Nadeln aus A.; $[\alpha]_D^{20} = +23{,}6°$), bildet sich neben der α-Säure bei 25° Reaktionstemperatur in sehr geringer, bei 40° dagegen in gröfserer, aber immer untergeordneter Menge. Beide Säuren lassen sich durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin in einander überführen. — c. *Glukononsäure* und Derivate: Von den bei Behandlung der α-Oktose mit Blausäure entstehenden zwei Glukononsäuren wurde nur eine untersucht u. ihre Zus. durch Unters. des *Barytsalzes*, $(C_9H_{17}O_{10})_2Ba$ (weifse Nadeln, zll. in h. W.) und des *Phenylhydrazids*, $C_9H_{17}O_9.N_2H_2.C_6H_5$ (F. 234°, krystallinisch, l. in h. W.), festgestellt. Derivate: 1. *Glukononose*, ein farbloser Sirup (sll. in W., dreht schwach rechts, gärt nicht mit Bierhefe); dessen *Phenylhydrazon*, $C_9H_{18}O_8.N_2HC_6H_5$ (F. 195 bis 200° unter Gasentwicklung, körnig, krystallinisch, farblos; swl. in A. und k. W.) und *Phenylosazon*, $C_9H_{16}O_7(N_2HC_6H_5)_2$ (F. 220—223° unter Zers., gelbe Nadeln aus verd. A.). — 2. *Glukononit*, $C_9H_{20}O_9$ (sintert bei 190°, F. 194°, farblose Tafeln oder Prismen aus h. W.), reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht.

An vorliegenden Unterss. beteiligten sich WERNER KLEBERG, WILHELM FISCHER, JAKOB LANGENWALTER und LORENZ ACH. (A. **270**. 64—107. 4/6. [1/4.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. Schulze, *Zur Kenntnis des β-Galaktans*. Die erneute Unters. des von E. STEIGER (**87**. 848) aus dem Samen der Lupine gewonnenen β-Galaktans war erforderlich, um einerseits festzustellen, welche Glukosen bei der Inversion neben Galaktose entstehen, und andererseits dasselbe auf seine Verschiedenheit von der Stachyose zu prüfen. Die vom Vf. gewonnenen Resultate sind folgende: Das β-Galaktan ist kein Disaccharid, sondern ein Kohlenhydrat komplizierterer Zus. von den möglichen Formeln $C_{24}H_{44}O_{22}$ u. $C_{36}H_{66}O_{33}$, resp. $C_{24}H_{42}O_{21} + H_2O$ u. $C_{36}H_{64}O_{32} + H_2O$, wenn die bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Galaktanpräparate noch ein Mol. Hydratwasser enthalten. Bei der Inversion des β-Galaktans ($[\alpha]_D = +138°$ für ein bei 100° getrocknetes Präparat und $[\alpha]_D = +150°$ für bei 110—115° getrocknete Substanz) entsteht neben Galaktose und Fruchtzucker mindestens noch eine andere rechtsdrehende Zuckerart, wahrscheinlich eine Glukose, welche sich mit den gewöhnlichen Mitteln nicht nachweisen läfst. Von der Stachyose ist β-Galaktan verschieden, indem letzteres z. B. nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte und bei der Inversion keinen Traubenzucker liefert. Natriumsulfat, Natriumphosphat, Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat bringen beim β-Galaktan keine Fällung hervor (Unterschied von den meisten kolloiden Kohlenhydraten). Schliefslich sei bemerkt, dafs Vf. für das untersuchte Kohlenhydrat statt des Namens β-Galaktan den Namen „*Lupeose*" vorschlägt, da jener nach den Unterss. als nicht mehr geeignet erscheint. (B. **25**. 2213—18. 25/7. [11/7.] Zürich. Agrik.-Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

J. F. V. Isaac, *Die Darstellung von Essigsäure aus Cellulose und anderen Kohle-*

hydraten. Es wurden Baumwollecellulose, aus derselben dargestellte Hydrocellulose, die Lignocellulosen von Jutefaser und Fichtenholz und Rohrzucker bei den Temperaturen 120—150° u. 250—350° der Einw. von Alkalien unterworfen und die Menge der Essigsäure bestimmt, die sich unter verschiedenen Versuchsbedingungen bildete. Variiert wurden die Temperatur, die Natur des Alkalis u. das Verhältnis der Mengen des Alkalis zum Kohlehydrat; in einzelnen Verss. wurden verschiedene oxydierende oder reduzierende Agenzien zugesetzt. Die Menge der Essigsäure betrug 7—40% des angewandten Kohlehydrats; sie war am gröfsten bei Anwendung einer niedrigen Temperatur u. von schwach oxydierenden Substanzen. Kalilauge begünstigte die Bildung von Essigsäure mehr als Natronlauge. Die komplexen Kohlehydrate zerfallen unter der Einw. von Alkalien bei hohen Temperaturen in dieselben Komponenten wie die niederen Kohlehydrate, hauptsächlich unter Bildung von Essigsäure. Es scheint, dafs der Entstehung von Essigsäure die von Milchsäurederivaten vorangeht. (ChN. **66**. 39—40. Lab. von Cross u. Bevan. 22/7.) Bodländer.

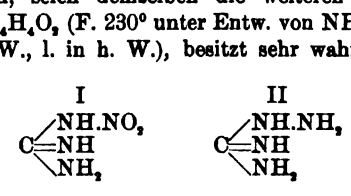
Cross und **Bevan**, *Eine Reaktion der Lignocellulosen und die Theorie des Färbeprozesses.* Bringt man in eine Lsg., die Ferrichlorid neben Ferricyankalium enthält, Lignocellulose, so entzieht dieselbe der Lsg. das gesamte darin wahrscheinlich enthaltene Ferriferricyanid unter Gewichtszunahme bis zu 80% und Verwandlung der Verb. in eine Art Berliner Blau. Das Verhältnis von Fe zu CN in der gefärbten Faser war 4 : 11. Die mkr. Unters. der gefärbten Substanz ergab, dafs dieselbe ein durchaus homogenes Gemisch, also eine „feste Lsg." des Farbstoffs in der Faser darstellte. Das Primäre in der Rk. scheint nicht ein Reduktionsprozefs zu sein, da dieselbe Erscheinung auch bei Ggw. von oxydierenden Substanzen auftritt u. weder Lsgg. von Ferrichlorid, noch solche von Ferricyankalium in schwach saurer oder neutraler Lsg. durch die Lignocellulose reduziert werden. Die Verb. der Faser mit dem Ferriferricyanid ist vielmehr der primäre Vorgang, dem erst in der Faser die Reduktion folgt. Es ergiebt sich dies aus dem Verhalten der Lösung von Ferriferricyanid gegen andere Kolloide. So giebt *Gelatine* mit Ferriferricyanid einen grünlichen Nd. unter einer Gewichtszunahme von 20—30%, ohne dafs dabei eine Reduktion stattfindet; die Menge des durch eine bestimmte Menge Gelatine gefällten Ferriferricyanids ist unter wechselnden Versuchsbedingungen konstant. Zwei Kolloide schlagen sich gegenseitig durch eine Art von gegenseitiger Koagulation oder von fester Lsg. nieder, und ein ähnlicher Vorgang erfolgt bei vielen Färbeprozessen. Die nachfolgende Reduktion des Ferriferricyanids in der Lignocellulose beruht wahrscheinlich auf der Ggw. von Hydroxylgruppen mit wechselnder Funktion in derselben. (ChN. **66**. 40. 22/7.) Bodländer.

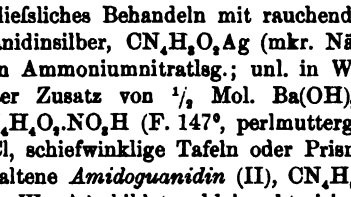
A. Pears, *Bestimmung von Molekulargewichten von Cellulosederivaten (Estern) durch die Gefrierpunktsmethode.* Die Gefrierpunktserniedrigungen, welche die Acetate, Nitrate und Benzoate der Cellulose in ihren Lsgg. in Eg. hervorrufen, sind abnorm hoch und ändern sich während einer Beobachtungsreihe, es ist also die Methode in diesem Falle zur Molekulargewichtsbestimmung nicht anwendbar, weil Dissociation der Verbb. eintritt. (ChN. **66**. 40. 22/7. Lab. von Cross u. Bevan.) Bodländer.

Durand Woodman, *Denitrifixierung von Pyroxylin.* Vf. reduzierte Proben von gewöhnlicher Kollodiumwolle u. dünne Schichten von Celluloidsubstanz mit Schwefelammonium. Das Reagens mufs etwas verdünnt angewandt und die Temperatur anfangs niedrig gehalten werden, sonst findet die Rk. mit beträchtlicher Wärmeentwickelung statt, und es scheidet sich Schwefel mit ab. Nach der Reduktion wird gut mit W. ausgewaschen. Die erhaltenen Celluloseblättchen sind im Vergleiche mit den ursprünglich angewandten Pyroxylinblättchen etwas dicker und haben dafür an Länge u. Breite eingebüfst. Eine Anwendung kann dieses Material zur Herstellung

von Kohlefäden für Glühlampen finden, wozu es sich seiner gleichmäſsigen Struktur wegen sehr eignet. (JAm. **14**. 112—14.) SACHSSE.

Johannes Thiele, *Über Nitro- und Amidoguanidin.* Indem auf den kürzeren Bericht des Vfs. auf der Naturforscherversammlung in Halle (**92**. II. 68) hingewiesen wird, seien demselben die weiteren Resultate hinzugefügt: Das *Nitroguanidin* (I), $CN_4H_4O_2$ (F. 230° unter Entw. von NH_3, asbestartige Nädelchen, resp. Prismen, swl. in k. W., l. in h. W.), besitzt sehr wahrscheinlich die unsymmetrische Konstitution (I) und wird am besten aus rohem Guanidinrhodanat (nach VOLHARD durch Schmelzen von Rhodanammoniak), durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, Zusatz von rauchender Schwefelsäure zu der abgekühlten Lsg. und schlieſsliches Behandeln mit rauchender Salpetersäure gewonnen. Derivate: 1. Nitroguanidinsilber, $CN_4H_3O_2Ag$ (mkr. Nädelchen von deutlich alkal. Rk., ll. in Säuren; l. in Ammoniumnitratlsg.; unl. in W.); erhalten aus Nitroguanidin und Silbernitrat unter Zusatz von $^1/_2$ Mol. $Ba(OH)_2$ zur w. wss. Lsg. — 2. Nitroguanidinnitrat, $CN_4H_4O_2.NO_3H$ (F. 147°, perlmutterglänzende Blätter). — 3. *Chlorhydrat*, $CN_4H_4O_2.HCl$, schiefwinklige Tafeln oder Prismen. Das durch Reduktion des Nitroguanidins erhaltene *Amidoguanidin* (II), CN_4H_6 (rötliche, krystallinische Masse von alkal. Rk., l. in W., A.), bildet wohlcharakterisierte Salze und Derivate, z. B.: 1. *Amidoguanidinchlorhydrat*, $CH_6N_4.HCl$ (F. 163°, Prismen aus verd. A., sll. in W.), bewirkt fibrilläre Muskelzuckungen infolge Reizung der Endigungen der motorischen Nerven im Muskel. — 2. *Nitrat*, $CN_4H_6.NO_3H$ (F. 144°, glänzende Blätter aus W., Nadeln aus A.). — 3. *Neutrales Sulfat*, $(CN_4H_6)_2SO_4H_2 + H_2O$ (F. 207—208° unter Zers., Nadeln, ll. in W.). — 4. *Saures Sulfat*, $CN_4H_6.SO_4H_2$ (F. 161°, Tafeln). — 5. *Amidoguanidinkupfernitrat*, $(CH_5N_4)_2Cu(NO_3H)_2$ (mkr. Täfelchen oder Prismen, wl. in k. W., wird durch sd. W. zersetzt), erhalten durch Vermischen der Lsgg. von Amidoguanidinnitrat (2 Mol.), Kupfernitrat (1 Mol.) und Natriumacetat, und läſst sich demnach ein Wasserstoffatom in den Amidoguanidinsalzen durch Kupfer vertreten. — 6. *Acetylamidoguanidinnitrat*, $C_3H_8N_4O.NO_3H + H_2O$ (F. 142—143° unter Gasentw. bei dem entwässerten Salz; groſse Krystalle aus W.), erhalten mittels Eg., W. u. zwei Tropfen HNO_3 auf 6 g Amidoguanidinnitrat. — Durch Kochen mit verd. Säuren oder mit ätzenden Alkalien zerfällt das Amidoguanidin unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin nach folgenden Gleichungen:





$$1.\quad C\begin{cases}NH.NH_2\\ =NH\\ NH_2\end{cases} + H_2O = CO<\begin{matrix}NH.NH_2\\ NH_2\end{matrix} + NH_3,$$

$$2.\quad CO<\begin{matrix}NH.NH_2\\ NH_2\end{matrix} + H_2O = CO_2 + \begin{matrix}H_2N-NH_2\\ NH_3\end{matrix},$$

und läſst sich Hydrazin auf diese Weise vorteilhaft darstellen.

Das Auftreten von Semicarbazid hierbei wurde durch Darst. seiner *Benzalverbindung*, $C_6H_5CH{=}N.NH-CO-NH_2$ (F. 214, resp. 220° unter Zers., Blättchen aus W., A.), bewiesen. — 7. *Benzalamidoguanidin*, $(NH_2)(NH) : C.NH.N{=}CH.C_6H_5$ (F. 178°, weiſse, silberglänzende Blättchen, wl. in k. W., ll. in h. W.), mittels Benzaldehyd und Amidoguanidinsalz, starke Base, neutralisiert vollständig die stärksten Säuren, fällt in wss. Lsg. die Salze der Schwermetalle und der Thonerde ($AgNO_3$ u. $HgCl_2$ weiſs gefällt). — Oxydationsmittel ($KMnO_4$) führen das Amidoguanidin in saurer Lsg. in Salze des Amidins der Azodicarbonsäure (Azodicarbonamidin) über: z. B. *Azodicarbonamidinnitrat*, $(NH_2)(NH)C-N{=}N-C(NH)(NH_2).2NO_3H$ (F. 180 bis 184°, Täfelchen aus lauwarmem W., unl. in A., Ä.), giebt durch Einleiten von H_2S die *Hydrazoverbindung* $C_2H_{10}N_8O_6 + H_2O$ (F. 138° unter Gasentwicklung und

Bräunung, grofse, glänzende Krystalle aus Wasser). — Die Azodicarbonamidinsalze werden durch Kochen mit W. in *Azodicarbonamid*, $NH_2—CO—N{=}N—CO—NH_2$ (wird bei 180—200° unter NH_3-Entw. und Bildung von hauptsächlich Cyanursäure weifs, orangerotes, krystallinisches Pulver, swl. in h. W.; unl. in A., k. W.), verwandelt. H_2S oder auch HCl (Kochen) reduzieren letzteres zu *Hydrazodicarbonamid*, $C_2H_6N_4O_2$ (F. 244—245°, mkr., glänzende Täfelchen, swl. in k. W., l. in h. W., unl. in A., Ä.), das auch aus Hydrazin und Kaliumcyanat entsteht. Hierdurch ist die Konstitution dieser Verbb. aufgeklärt, und die unsymmetrische Formel des Amidoguanidins eine sehr wahrscheinliche Folge. — Hinsichtlich der Diazotierung des Amidoguanidins wird auf (**92**. II. 68) verwiesen und sei als Ergänzung hinzugefügt: Die *Stickwasserstoffsäure*, N_3H, besitzt alle von Curtius angegebenen Eigenschaften (Leichtflüchtigkeit, unangenehmer Geruch, Explosivität, Fällung explosiver, weifser Salze aus Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleisalzen), und wird aus den Diazoguanidinsalzen am besten durch Einw. von Natronhydrat neben Cyanamid nach der Gleichung:

$$(NH_2)(NH)CNH—N{=}N.NO_2 = NH_2—CN + N_3H + HNO_2$$

gewonnen. — Das aus *Amidotetrazotsäure*, CN_5H_3 (F. 199°, korrig. 203°, glänzende Blätter oder Prismen, ll. in h. W.), durch Diazotieren dargestellte Diazotetrazol giebt mit Dimethylanilin, resp. β-Naphtylamin echte, die tierische Faser leicht anfärbende Azokörper, nämlich *Tetrazolazodimethylanilin*, $CN_4HN{=}N.C_6H_4N(CH_3)_2$ (Z. 150°, verpufft bei ca. 155°, pfirsichrote Blätter aus A.), resp. *Tetrazolazo-β-naphtylamin*, $CN_4H—N{=}N—C_{10}H_6NH_2$ (verpufft bei 184°, dunkelrot, fast schwarz, ll. in Natronlauge). (A. **270**. 1—63. 4/6. Halle. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Augustus E. Dixon, *Chemie der Verbindungen von Thioharnstoff und Thiocarbimiden mit Aldehydammoniaken.* Über einen Teil des Inhalts dieser Arbeit ist schon (**92**. I. 886 und **92**. II. 173) referiert worden. Verss., Harnstoff mit Aldehydammoniak zur Rk. zu bringen, waren erfolglos. Die aus Methylthiocarbimid und Aldehydammoniak erhaltene Verb. $CSN_2H_2(CH_3)(C_2H_4)_2$ hat F. 142—143° und zers. sich beim Kochen mit W. in Methylthioharnstoff, F. 118°, und Aldehyd. Die Verb. bildet ein Pikrat, welches bei 200° noch nicht schm., die Silberverb. konnte nicht rein dargestellt werden, da sie sich, sofort nachdem sie entstanden ist, unter Schwärzung zersetzt. Um das Verhalten von Silbernitratderivaten der Verbb. von Aldehydammoniak mit Thiocarbimiden untersuchen zu können, wurde die aus Phenylthiocarbamid und Aldehydammoniak dargestellte Verb. in alkoh. Lsg. mit 2 Mol. $AgNO_3$ versetzt; es entstand die Verb. $C_{11}H_{15}N_3S.2AgNO_3$, welche sich beim Kochen mit W. vollständig in Schwefelsilber, Aldehyd, Phenylharnstoff, HNO_3 und Ammoniumnitrat zers. Ganz analog verhält sich eine Verb. der o-Tolylthiocarbimid-Aldehydammoniakverb. mit 2 Mol. Silbernitrat. Durch Eintragung der o-Tolylthiocarbimid-Aldehydammoniakverb. in Essigsäureanhydrid entsteht Acetyl-o-tolylthioharnstoff, F. 184°. Durch Vermischen einer alkohol.-äth. Lsg. von Aldehydammoniak mit einer äth. Lsg. von Phenylcarbimid entsteht die der entsprechenden S-Verb. völlige analoge Sauerstoffverb. $CON_2H_2(C_6H_5)(C_2H_4)_2$, F. 199—200°, welche sich beim Kochen mit W. in Carbanilamid, Aldehyd und Ammoniak zersetzt.

Um über die Chemie der Thiocarbamidderivate weiteren Aufschlufs zu erhalten, wurde deren Verhalten unter dem Einflufs von nascierendem Wasserstoff bei der Entschwefelung und bei der Einw. von salpetriger Säure untersucht. Bei Behandlung mit Natriumamalgam wurde die aus Phenylthiocarbamid und Aldehydammoniak dargestellte Verb. nicht reduziert, sondern nur nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{15}N_3S + 2H_2O = CSN_2H_3.C_6H_5 + 2CH_3.CHO + NH_3$$

in Monophenylthioharnstoff, F. 150°, Aldehyd und Ammoniak gespalten. Bei der

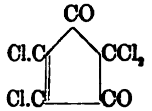
Behandlung derselben Verb. mit Mercurooxyd entstand eine bei 199—200° schm. Substanz, die beim Erhitzen mit HCl kein Aldehyd entwickelte und in A. und in h. W. ll. war. Durch Behandlung der aus Aldehydammoniak und Phenylthiocarbamid entstandenen Verb. mit salpetriger Säure entsteht ein bei 184° verpuffender Körper, der mit dem von HECTOR (**89**. II. 79.) dargestellten Nitrosodianilidoociazothiol $\begin{matrix}N:C(NC_6H_5.NO)\\ N:C(NHC_6H_5)\end{matrix}>S$ identisch ist. Die Unters. der Einw. von salpetriger Säure auf Thioharnstoff wurde mit Rücksicht auf HECTOR's Arbeiten nicht weiter geführt. (JCh. **61**. 509—36. Cork. Queen's College.) BODLÄNDER.

R. Heise und **A. Töhl**, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.* ANSCHÜTZ und IMMENDORFF und fast gleichzeitig JACOBSEN wiesen bei dem Studium der FRIEDEL-CRAFTS'schen Rk. nach, dafs bei Einw. von Al_2Cl_6 auf Methylhomologe des Benzols ein Abbau der Seitenketten einerseits unter Bildung von niedriger Homologe des Ausgangskohlenwasserstoffs, andererseits infolge Übertragung der abgespaltenen Seitenketten auf andere Moleküle unter Entstehung höherer Homologe geschieht. Nach JACOBSEN wird dieser Abbau durch gleichzeitige Einw. eines Chlorwasserstoffstroms erleichtert. Die von Vff. in dieser Richtung angestellten Versa., bei welchen stets ein trockner Strom von HCl und meist eine Temperatur von 100° mit zur Anwendung kam, zeigten, dafs auch längere Seitenketten leicht, und ohne eine Veränderung zu erleiden, von Molekül zu Molekül übertragen werden können. — Auf *Äthylbenzol* geschah die Einw. von Al_2Cl_6 bei Ggw. von HCl bei 100° und 136°, und erwiesen sich als Produkte: Benzol, nicht zersetztes, resp. regeneriertes Äthylbenzol, viel p-Diäthylbenzol, wenig m-Diäthylbenzol, Triäthylbenzole. Bei der höheren Temperatur war die Verharzung etwas stärker und die Menge an höheren Homologen gröfser, die Menge an Diäthylbenzolen dagegen geringer. — *Isopropylbenzol* (Cumol) lieferte beim Erhitzen (100 g) mit Al_2Cl_6 bei Ggw. von HCl: Propan, C_3H_8, Bzl., m-Diisopropylbenzol, weniger p-Diisopropylbenzol, höher sd. KW-stoffe, Teer und unverändertes Cumol. Ein bei 50° ausgeführter Vers. zeigte geringere Harzbildung, einen Rückgang der Propanmenge und ebenfalls eine glatte Übertragung der Seitenkette. — Erhitzen (100°) von *Normalpropylbenzol* mit Al_2Cl_6 bei Ggw. von HCl ergab: Bzl., Normalpropylbenzol (unverändertes Produkt), m- und p-Dinormalpropylbenzol, eine Fraktion über 225° (nicht untersucht) u. Teer. Es findet demnach hierbei eine Umlagerung der normalen zur Isogruppe nicht statt (siehe **91**. I. 747). — Bei *Normalbutylbenzol* fand mittels Al_2Cl_6 und HCl ebenfalls die Übertragung der bereits vier Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette ohne Zersplitterung statt, und resultierten hierbei neben unverändertem KW-stoff: Bzl., m- u. p-Dibutylbenzole. — Bei o- und p-Xylol bewirkt Al_2Cl_6 eine Wanderung der Methylgruppen unter Bildung von m-Xylol. Nebenher verläuft ungleich langsamer die gewöhnliche Auf- und Abbaureaktion unter Auftreten von Benzol, Mesitylen und Pseudocumol. (A. **270**. 155—71. 4/6. [17/11. 91.] Aachen. Techn. Hochsch. Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

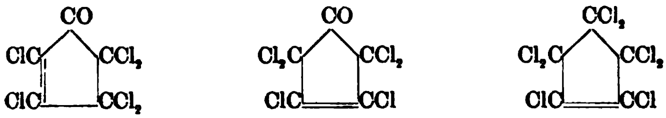
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlor auf Phenole. VII.* (**91**. I. 869). *Über die aus Heptachlorresorcin dargestellte Säure $C_5Cl_3H_2O_2$ u. deren Umwandlungsprodukte von Th. Zincke und H. v. Lohr.* Die Säure entsteht bekanntlich aus Heptachlorresorcin durch Cl und W., zersetzt sich mit HCl nach:

$$C_6Cl_8H_2O_2 + H_2O = C_5Cl_4O_2 + CO_2 + 4HCl,$$

und die Verb. $C_5Cl_4O_2$ wird durch Alkali in Dichlorakrylsäure und Dichloressigsäure gespalten, weshalb der Verb. $C_5Cl_4O_2$ die Formel:



und der Säure $C_6Cl_8H_2O_3$ die Formel $CCl_3.CO.CCl_2.CClH.CH_2.COOH$ beigelegt wurde. Die jetzigen Verss. bestätigen diese letzte Folgerung, die Säure geht durch Alkali anscheinend glatt in Chlf. u. eine zweibasische Säure, $C_5Cl_5H_3O_4$, Pentachlorglutarsäure, über, wodurch die Formel $CCl_3.CClH.CCl_2.CO.CCl_2.COOH$ ausgeschlossen ist. PCl_5 bildet aus der Verb. $C_5Cl_4O_2$ nicht, wie erwartet, eines der von ZINCKE und KÜSTER untersuchten Pentenderivate:



sondern die Verb. C_5Cl_8O, die weiter in Hexachloräthan übergeht. Zunächst wird nur Chlor addiert, das Produkt wird rein erhalten, wenn man statt PCl_5 Chlor einwirken läßt, es hat die Formel $C_5Cl_6O_2$, geht durch NH_3 in $C_5Cl_5(NH_2)O_2$, durch Erhitzen mit Wasser in die Säure $C_5Cl_5HO_3$ über, die durch Alkali in Chlf. u. Dichlormaleïnsäure gespalten wird. Diese Prodd. erhält man durch Alkali auch direkt aus $C_5Cl_6O_2$, die demnach nicht $CO{<}^{CCl_2.CO}_{CCl_2.CCl}$ sein kann, da hieraus Dichloressigsäure und Trichlorakrylsäure entstehen müßte. Vielmehr hat die Verb. $C_5Cl_6O_2$ die Formel $ClO.C.CCl:CCl.CO.CCl_3$ und ist Perchloracetylakrylsäurechlorid. Sie entsteht nach:

$$CO{<}^{CCl:CCl}_{CCl_2.CO} + Cl_2 = ClCO{<}^{CCl:CCl}_{Cl_3C.CO}.$$

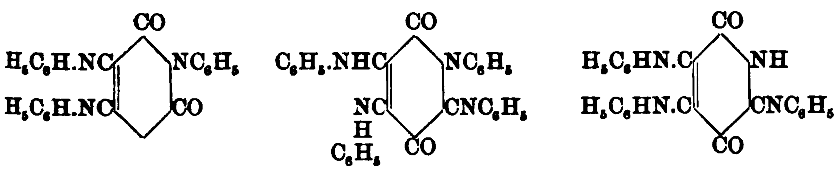
Die daraus durch PCl_5 entstehende Verb. C_5Cl_8O könnte $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_3$ oder $CCl_3.CCl_2.CCl:CCl.COCl$ sein, beides ist unwahrscheinlich, weil die Verb. selbst gegen alkohol. KHO sehr beständig ist. Vielleicht liegt ein Oxyd:

$$\underbrace{CCl_3.CCl.CCl:CCl.CCl_3}_{O},$$

vor und man könnte dann das Perchloracetylakrylsäurechlorid auch als Laktonchlorid $O{<}^{CCl_3-CCl-CCl}_{OC-CCl}$ auffassen. Die weitere Zersetzung des Chlorids C_5Cl_8O durch PCl_5 konnte nicht näher aufgeklärt werden, anscheinend erfolgt sie nach:

$$C_5Cl_8O + 3PCl_5 = 2C_2Cl_6 + COCl_2 + 3PCl_3.$$

Analog dem Amid $C_5Cl_5(NH_2)O_2$ entsteht aus $C_5Cl_6O_2$ das Anilid $C_5Cl_5(NHC_6H_5)O_2$, durch überschüssiges Anilin aber zwei Verb. $C_{22}H_{17}O_3N_3$ und $C_{29}H_{22}N_4O_2$, die Vf. als komplizierte Pyridonderivate betrachtet, ein drittes entsteht aus dem Amid durch Anilin:



$C_{22}H_{17}O_3N_3$ $\qquad$ $C_{29}H_{22}N_4O_2$

Pentachlorglutarsäure, $C_5Cl_5H_3O_4.H_2O$, Nadeln, F. 165° (wasserfrei); $C_5Cl_5H_7O_4$, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 61—62°; *Perchlor-β-acetylakrylsäurechlorid*,

$C_5Cl_6O_2$, fl., K_{17-20}. 149—150°; D_{17}. 1,781; n_D. 1,54953 (bei 22,9°); *Perchlor-β-acetylakrylsäure*, $C_5Cl_5HO_2$, Nadeln oder Blättchen aus Bzn., F. 83—84°; *Perchlor-β-acetylakrylsäureamid*, $C_5Cl_5O_2NH_2$, Täfelchen aus h. W., F. 85—86°; *Perchlor-β-acetylakrylsäureanilid*, $C_5Cl_5O_2NHC_6H_5$, Nadeln aus h. verd. A., F. 182—183°; *Perchlor-β-acetylakrylsäure-p-toluidid*, $C_5Cl_5O_2.NH.C_7H_7$; Anilid, $C_{28}H_{17}N_3O_2$, mennigrote Nadeln aus h. Bzl., F. 229°; *Anilid*, $C_{29}H_{22}N_4O_2$, gelbe Warzen aus h. Bzn., F. 146 bis 147°; *p-Toluidid*, $C_{26}H_{23}N_3O_2$, rote Nadeln, F. 196°; *Anilid*, $C_{28}H_{15}N_4O_2$ (aus dem Amid), orangefarbene, rhombische Blättchen aus h. A., F. 221°; Verb. C_5Cl_8O, flüssig, K_{12-15}. 153—154°; $D_{15/5}$. 1,823; n_D. 1,5558. (B. **25**. 2219—36. 25/7. [9/7.] Marburg. Univ-Lab.) WAGNER.

P. Cazeneuve, *Die Unbeständigkeit des Carboxyls in dem Säurephenolen.* In einer vorausgehenden Mitteilung (**92**. II. 212) hat Vf. die Umwandlung von Gallussäure in Pyrogallol bei Gegenwart von Anilin u. einigen anderen aromatischen Basen beschrieben. Alle Säurephenole scheinen diese Umwandlung mit Verlust von CO_2 unter ähnlichen Umständen zu erleiden. Die dazu nötige Temperatur ist zwar verschieden, aber in allen Fällen niedriger als die, welche unter gewöhnlichen Umständen (bei trockener Dest. oder bei Einw. von schm. Kali) dazu nötig ist. Gallussäure, $C_6H_2.CO_2H.(OH)_3$ zers. sich in Anilin bei 115°, Protokatechusäure, $C_6H_3.CO_2H.(OH)_2$, zers. sich in sd. Anilin regelmäfsig bei 180° in CO_2 und Brenzkatechin, das mit dem Anilin in Verb. bleibt. Salicylsäure, $C_6H_4.CO_2H.OH$, verlangt 220° im Anilin, bei 240° ist die Zers. sehr rasch. Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$, erfährt bei 240° im Anilin selbst nach langer Erhitzung keine Zers. Hieraus folgt die Regel, dafs die Unbeständigkeit des am Benzolkerne hängenden Carboxyls mit der Anzahl der Phenolhydroxyle im Moleküle wächst. Nach aller Wahrscheinlichkeit müssen die noch unbekannten Säuren $C_6H.CO_2H.(OH)_4$ und $C.CO_2H.(OH)_5$ sehr leicht ihre CO_2 in Anilin verlieren.

Vf. unters. dann weiter, ob die Substitution von Halogenen oder KW-stoffen auf die Unbeständigkeit des Hydroxyls Einfluſs hat. Halogensubstitution in aromatische Säuren von einfacher Funktion hat auf die Beständigkeit des Carboxyls keine Wirkung. Die Tribrombenzoësäuren sind in Anilin ebenso beständig, wie die Benzoësäure selbst. Dagegen verliert die Dibromsalicylsäure ihre CO_2 leichter als die Salicylsäure. Die Entwickelung tritt im Anilin bei 180° ein. Die Dichlorsalicylsäure ist beständiger und zers. sich erst bei 200°. Die Orsellinsäure (Methyldioxybenzoësäure) ist unbeständiger, als die Protokatechusäure, sie verliert in Anilin ihre CO_2 bei 110° und verwandelt sich in Orcin. Von der Dibromorsellinsäure ist bekannt, dafs sie ihre CO_2 schon in sd. W. abgiebt. Dibromgallussäure verliert CO_2 im Anilin bei 80°, also bei einer niedrigeren Temperatur als die Gallussäure. Als zweite Regel ergiebt sich demnach, dafs die Unbeständigkeit des Carboxyls in den Säurephenolen mit Substitutionen von Halogenen und anderen Radikalen wächst. Es ergiebt sich nun weiter die Frage, ob die Stellung der Phenolhydroxyle zum Carboxyl auf die Beständigkeit desselben Einfluſs hat. Zur Beantwortung derselben wurde o-, m- und p-Oxybenzoësäure benutzt, die mit Anilin im geschlossenen Rohre auf 240° erhitzt wurden. Die o-Säure (Salicylsäure) zers. sich schneller als die p-Säure, und diese wieder schneller als die m-Säure. Wahrscheinlich würde die vergleichende Unters. der Säuren $C_6H_3.CO_2H.(OH)_2$ ein ähnliches Resultat ergeben, woraus man schlieſsen kann, dafs die Phenolhydroxyle in den Säurephenolen je nach ihrer Stellung einen verschiedenen Einfluſs auf die Beständigkeit des Carboxyls haben. (Cr. **115**. 182 bis 185. [18/7.*].) SACHSSE.

W. v. Miller und **J. Plöchl**, *Über Schiff'sche Basen.* Diese aus Aldehyden und Anilin entstehenden Verbb., z. B. $C_6H_5.C:NC_6H_5$ haben, zum Teil das dreifache Molekulargewicht, so Anhydroformaldehydanilin; Anhydrovaleraldehydanilin, andere,

z. B. Anhydroacetaldehydanilin, haben das zweifache Molekulargewicht. Sie reagieren wie Basen vom einfachen Molekulargewicht, gehen also leicht in diese über, ausgenommen sind Anhydroacet- und Anhydropropylaldehydanilin, die als sekundäre Basen der Form:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N : CH.CH_3 \\ C_6H_5.NH.\dot{C}H.CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5N : CH.CH.CH_3 \\ C_6H_5.NH.\dot{C}H.CH_2.CH_3 \end{matrix}$$

betrachtet werden müssen, sie geben Acetate, Benzoate und Nitrosoverbb., lagern Brom an und gehen mit Leichtigkeit in Chinolinderivate über.

In der Kälte erhält man auch aus Acetaldehyd und Propylaldehyd ölige Basen der einfachen Formel. Isomere Basen konnten nie nachgewiesen werden. H_2S scheint besonders vom Aldolanilin aufgenommen zu werden, dessen Atomkomplex Vff. im Aldehydgrün als schwefelbindend annehmen. An fast alle SCHIFFCHEN Basen kann Blausäure angelagert werden, ausgenommen ist Brenztraubensäureanilid. Hydrazone und Oxime scheinen der aliphatischen Reihe angehören zu müssen, um HCN zu binden. Diese Anlagerungsverhältnisse führen Vff. auf räumliche Verhältnisse zurück. Sie betrachten die anlagerungsfähigen Basen, Oxime und Hydrazone, als symmetrisch in dem Sinne, daſs die drei Stickstoffvalenzen in einer Ebene liegen, die nicht anlagernden Verbb. sind asymmetrisch, eine Stickstoffvalenz ist aus der Ebene herausgedrängt. Es scheinen nach dieser Theorie drei Formen von Oximen etc. existieren zu sollen, da die bisher als stereoisomeren betrachtete Formen beide als asymmetrisch angesehen werden.

J. Hofer: *Anhydroformanilin* ist, wie es aus Anilin und Formaldehyd entsteht, ein Gemisch der trimolekularen Basis $(C_6H_5.N : CH_2)_3$ und einer in Bzl. unlöslichen, deren Molekulargewicht nicht bestimmbar war. HCl bildet das *Phenylamidoacetonitril*, F. 43°, Blätter aus Ä.-Lg., H_2S eine noch näher zu untersuchende Verb. $(C_6H_5.NH.CH_2)_2S$, F. 93°. Reduktion mit Zn-Staub u. HCl führt zum Methylanilin.

F. Eckstein: *Anilin und Acetaldehyd* liefern zwei isomere Verbb., die eine $C_{16}H_{18}N_2$, rhomboedrisch-hexagonale Krystalle, F 126°, K. 300°; Acetat, $C_{18}H_{20}N_2O$, F. 188°, Benzoat, $C_{23}H_{22}N_2O$, Blättchen, F. 218°; die andere ist ein Öl. Blausäure erzeugt *α-Anilidopropionitril.*

L. Sender: Die *Kondensation von Prypylaldehyd mit Anilin* liefert ein Öl, das bald erstarrt und *α-Äthyl-β-methylchinolin* ist, in äth. Lsg. entsteht aber die zugehörige SCHIFF'sche Base als Öl und geht durch HCN in *α-Anilidobutyronitril*, $C_{10}H_{12}N_2$, über, Nädelchen aus PAe., Bzl., F. 39°, daraus *α-Anilidobuttersäureamid*, $C_{10}H_{14}N_2O$, Schuppen aus h. A., F. 122—123°. Propylaldehyd und Phenylhydrazin in äth. Lsg. erzeugt das Hydrazon $C_6H_5.NH.N : CH.CH_2.CH_3$ als Öl, HCl führt es in das Nitril $C_{10}H_{12}N_2$, F. 37°, über, die zu *α-Phenylhydraxidobuttersäure* verseift wurde, denen Amid, $C_{10}H_{15}N_3O$, bei 79° schm. Nädelchen bildet.

Rampini: *Butylidenanilin aus Anilin* und n-Butylaldehyd bildet mit HCN *α-Anilidovaleronitril*, $C_{11}H_{14}N_2$, Blättchen aus PAe., F. 51°, daraus das Amid $C_{11}H_{16}N_2O$, F. 99°, und *α-Anilido-n-valeriansäure*, $C_{11}H_{15}NO_2$, F. 147—148°.

L. Lettenmayer: Aus *Isobutylaldehyd* wird Nitril, $C_{11}H_{14}N_2$, Nadeln, F. 54° u. Amid, $C_{11}H_{16}N_2O$, Blättchen aus Bzl., F. 102—103°, der bereits bekannten *α-Anilidoisovaleriansäure* gewonnen.

Ribner: *Anhydrovaleraldehydanilin* hat F. 97°, K. 227° und doppeltes Molekulargewicht, also $(C_6H_5N : CH.CH_2.CH : [CH_3]_2)_2$, geht durch Zn-Staub und HCl in Isoamylanilin, durch Zn-Staub und Essigsäure aber groſsenteils in Acetanilid über. Reduktion mit Na u. A. liefert eine sekundäre Base, K. 300—315°, $(C_{22}H_{32}N_2)2HCl$, Acetat, $C_{26}H_{36}N_2O_2$, Prismen aus PAe., F. 132°, Benzoat, $C_{29}H_{36}N_2O$, Tafeln aus

PAe., F. 132—134°, Nitrosoverb., $C_{22}H_{30}N_4O_2$, Nadeln aus PAe., F. 83—84°. Mit H_2S und CS_2 liefert Anhydrovaleraldehydanilin keine Additionsprodukte, mit H_2S entsteht Anilin und Thioaldehyd, mit CS_2 entsteht Sulfocarbanilid. Absolute Blausäure bildet das Nitril $C_{12}H_{16}N_2$, Prismen aus Bzl., F. 67°, daraus das Amid $C_{12}H_{18}N_2O$, F. 106—107°, und die Säure $C_{12}H_{17}NO_2$, quadratische Tafeln aus h. Bzl., F. 168—170°, wss. Blausäure bildet nicht das Nitril, sondern das Mononitril des trimolekularen Valerylidenanilins, $C_{12}H_{16}N_2$, F. 136°, das durch Destillation das einfache Nitril liefert.

Julius Friedländer: *Isovaleryliden-p-toluidin*, $C_7H_7N : C_5H_{10}$, F. 99°, liefert das Nitril $C_7H_7NH.C_5H_{10}CN$, F. 63°, das Amid $C_7H_7.NH.C_5H_{10}CO.NH_2$, F. 131°, und die Säure $C_{13}H_{19}NO_2$, F. 192°.

v. Kremplhuber: Aus *Önanthol*, *Anilin* und HCN erhält man Nitril, $C_6H_5.NH.C_7H_{14}CN$, F. 39,8°; Amid, $C_6H_5.NH.C_7H_{14}.CONH_2$, F. 105,3°, und Säure, $C_6H_5.NH.C_7H_{14}COOH$; aus Önantholhydrazon und HCN entsteht das Nitril $C_6H_5.NH.N:C_7H_{13}.CN$, Blättchen, F. 50,8°.

E. Jungmann: *Zimmtaldehyd* und HCN bilden das schon bekannte *Phenyl-a-anilidocrotonsäurenitril*.

Rohde: HCN bildet mit *Benzyliden-p-nitranilin*, $C_{13}H_{10}N_2O$, gelbliche Prismen aus Aceton, F. 117—118°, das Nitril $C_{14}H_{11}N_3O_2$, F. 129°, mit *Anhydrobenzophenonanilin* das Nitril $C_{20}H_{16}N_2$, Nadeln aus Lg., F. 146,5°, mit *Anhydrozimmtaldehydanisidin* das Nitril $C_{17}H_{16}N_2O$, Blättchen, F. 126—127°, und mit *Anhydro-m-nitrozimmtaldehydanisidin* das Nitril $C_{17}H_{15}N_3O_3$, gelbliche Blättchen, F. 106°. Auch an Hydrazone wurde HCN anzulagern versucht, erfolgreich waren die Verss. aber nur bei aliphatischen Aldehyden und Ketonen, nicht aber bei den Hydrazonen von aromatischen Aldehyden und Ketonen, sowie von Ketonsäuren überhaupt. Man erhält aus Äthylidenphenylhydrazon das Nitril der *s-Phenylhydraxidopropionsäure*, $C_9H_{11}N_3$, Nädelchen aus h. Lg., F. 58—59°, das Amid $C_9H_{12}N_3O$, bildet lanzettförmige Krystalle aus h. W., F. 124—125°, die Säure selbst ist bekannt. *Äthylidendiphenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}N_2$, Tafeln aus PAe., F. 60—61°, liefert das Nitril $C_{15}H_{15}N_3$, F. 65°.

W. v. Miller und **G. Rohde:** Da das Nitril der *Phenylhydrazidopropionsäure* aus Äthylidenphenylhydrazon und HCN ganz andere Eigenschaften hat, als von REISSERT für eine notwendiger Weise identische Säure angegeben ist, wurden dessen Verss. — Rk. von Äthylidencyanhydrin u. Phenylhydrazin — wiederholt und völlige Übereinstimmung der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte gefunden. REISSERT's Produkt, die sogenannte *as-Phenylhydraxinpropionsäure*, ist vielmehr *Phenylhydraxinbrenztraubensäure* und entsteht durch Oxydation der Phenylhydrazinpropionsäure beim Kochen mit Tierkohle.

R. Strauss: *Anilacetessigester* giebt mit HCN ein öliges Nitril, das zum Amid, $C_{13}H_{18}N_2O_3\left[CH_3.C\left(<\begin{matrix}CONH_2\\NHC_6H_5\end{matrix}\right)CH_2.COOC_2H_5\right]$, Blättchen aus verd. A., F. 163°, verseift wurde. *Anilbenzoin* liefert analog das Amid $C_{21}H_{20}O_2N_2$, F. 166°. Auch *Äthylmethylketoxim* lagert HCN an.

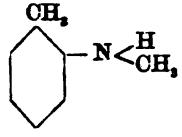
G. Rohde: *Äthylaldoxim* bildet mit HCN das Nitril $C_3H_6N_2O$, F. 97°.

Gustav Münch: *Acetoxim* und HCN liefern das Nitril C_4H_6NO, F 42—48°; Acetophenonoxim vereinigt sich nicht mit HCN. *Phenylhydrazinacetessigester* bildet das Nitril $CN.C(CH_3)(CH_2.COOH).NH.NHC_6H_5$, Nadeln aus Bzl., F. 110°. (B. **25**. 2020—71. 11/7. [20/6.] München. Techn. Hochsch.) WAGNER.

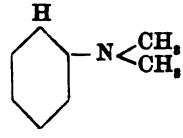
A. Rosenstiehl, *Einfluſs der für einen Benzolwasserstoff substituierten Methylgruppe auf die Eigenschaften des o-Toluidins.* Die Alkylderivate des o-Toluidins

reagieren in einer ganz anderen Weise als die entsprechenden Derivate des Anilins. Es folgt dies aus einer neueren Arbeit von WEINBERG (92. I. 985) über das p-Amidoalkyl-o-toluidin, und dieser Autor hat darüber Vermutungen ausgesprochen, die Vf. indes wenig zufriedenstellend findet. Die Thatsachen, um die es sich handelt, lassen sich in folgender Weise aussprechen: 1. das Monoalkyl-o-toluidin, ein sekundäres Amin, verhält sich wie ein tertiäres Amin. Durch Einw. von salpetriger Säure bildet es kein Nitrosamin, sondern erzeugt direkt das p-Nitrosoderivat, das leicht zu einem Amidoderivat sich reduzieren läßt. Es kondensiert sich glatt mit Aldehyden zu Leukobasen, die sich leicht zu Carbinolen oxydieren. Die Monoalkylderivate des Anilins eignen sich dagegen zu diesen Umwandlungen nur schlecht. 2. Das dialkylierte o-Toluidin, ein tertiäres Amin, mit freier p-Stellung verhält sich, als ob dieser Platz besetzt wäre (die Diazoverbb. und salpetrige Säure sind darauf ohne Einw., es kann sich in p-Stellung nicht nitrieren und kondensiert sich nicht mit Aldehyden). 3. Das monoalkylierte u. p-amidierte o-Toluidin, zugleich ein sekundäres u. primäres Amin, verhält sich wie ein tertiäres und primäres Amin. (Es reagiert nur mit einem Mol. salpetriger Säure, giebt die Rkk. von LAUTH u. BERNTHSEN und die Rk. der Saffranine). 4. Das dialkylierte und p-amidierte o-Toluidin, zugleich ein tertiäres und primäres Amin, verhält sich bei gewissen Rkk., als ob es gleichzeitig ein tertiäres und sekundäres Amin wäre. (Nach seiner Fähigkeit, sich zu diazotieren, indem es mit einem Molekül salpetriger Säure reagiert, ist es primäres Amin, aber es giebt weder die Rkk. von LAUTH und BERNTHSEN, noch die der Saffranine und ist hiernach sekundäres Amin.)

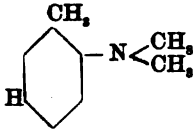
Stellt man auf diese Weise die vier fundamentalen Thatsachen dar, so sieht man auch sofort das verknüpfende Band. Das Methyl des Kernes verhält sich in o-Stellung mit bezug auf eine der stickstoffhaltigen Gruppen, als ob es seine Funktionen je nach Umständen änderte. 1. Wenn das Amin monoalkyliert ist, verhält es sich wie dialkyliert:



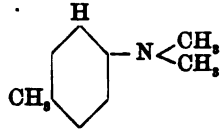
verhält sich wie:



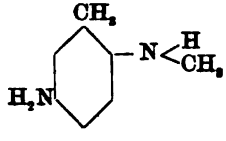
2. Wenn das Amin dialkyliert ist mit freier p-Stellung, verhält es sich, als ob die p-Stellung besetzt wäre:



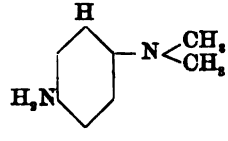
reagiert wie:

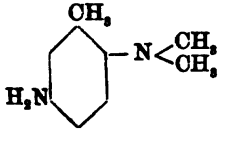


Für die p-amidierten Derivate stellen sich die Thatsachen in derselben Weise dar:

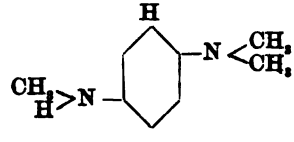


reagiert wie:





reagiert wie:



Wenn die Methylgruppe in bezug auf die Stickstoffgruppe in o-Stellung sich befindet, verleiht sie einem sekundären Amin einige Eigenschaften eines tertiären Amins. Einem tertiären Amin mit freier p-Stellung giebt sie die Eigenschaften eines in p-Stellung substituierten Amins. Einem tertiären Amin, dessen p-Stellung durch NH_2 eingenommen wird, giebt sie die Eigenschaften eines unsymmetrischen alkylierten Diamins. (Cr. **115**. 180—82. [18/7.*].) SACHSSE.

S. Gabriel und **Albert Neumann**, *Über eine Bildungsweise der Oxazoline*, Oxazoline wurden bisher aus den Säurederivaten halogenisierter fetter Amine erhalten (**90**. II. 655):

$$\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2.NH.CO.C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.O\\CH_2.N\end{matrix}\!>\!C.C_6H_5 + HBr,$$

man kann sie auch gewinnen nach:

$$R.C\!<\!\begin{matrix}NH\\O.CH_2CH_2Cl\end{matrix} = HCl + R.C\!<\!\begin{matrix}N.CH_2\\O.CH_2\end{matrix}.$$

Auch hier entstehen aromatische Basen in ungleich gröfserer Menge als Basen der Fettreihe. Die zur Darst. dienenden β-Chloräthylimidoäther wurden nach PINNER's Verf. aus Nitrilen, Äthylenchlorhydrin und HCl gewonnen, beim Verdunsten der äth. Lsg. in der Kälte zersetzen sie sich in das Chlorhydrat und das Oxazolin, beim Verdunsten in der Wärme erfolgt Umlagerung zu β-Chloräthylbenzamid. Natronlauge spaltet in Nitril u. Oxazolin. Unters. wurde *Benzimido-β-chloräthylätherchlorhydrat*, $C_6H_5.C(NH)O.CH_2.CH_2Cl.HCl$, F. 147—148° unter Zers., und *Acetimido-β-chloräthyläther*, dessen Prikrat, $CH_3.C(NH)OC_2H_4Cl.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bei 106—107° schm., goldgelbe, sechseckige Blättchen bildet. (B. **25**. 2383—88. 25/7. [13/6.] Berlin. I. Univ.-Labor.) WAGNER.

O. Hinsberg, *Über Methylhydrooxytoluchinoxalin und die Konstitution der aus α-Oxysäuren und o-Diaminen entstehenden Verbindungen.* Aus Mandelsäure und o-Toluylendiamin erhielten AUTENRIETH und HINSBERG (**92**. I. 628) eine Verb., die im Gegensatze zu ihrer Ansicht von GEORGESCU für ein Chinoxalinderivat erklärt wurde. Nach GEORGESCU (**92**. I. 711) entsteht aus Milchsäure zunächst $C_7H_7\!<\!\begin{matrix}N-CH.CH_3\\N-CO\end{matrix}$, eine gleiche Verb. mufs man nach:

$$C_7H_6\!<\!\begin{matrix}NH.CH(CH_3).COOH\\NO_2\end{matrix} + 6H = C_7H_6\!<\!\begin{matrix}N\,.\,CH.CH_3\\NH.CO\end{matrix} + 3H_2O \text{ oder}$$

$$3C_7H_6(NH_2)_2 + 2CH_3.CHBr.COOC_2H_5 = C_7H_8(NH_2)_2.2HBr +$$
$$2C_2H_5OH + 2C_7H_6\!<\!\begin{matrix}N\,.\,CH.CH_3\\CO.CO\end{matrix}$$

erhalten. In der That entsteht auf beiden Wegen die gleiche Verb., und zwar ein wahres Chinoxalin, das aber ganz verschieden ist von der Verb. aus Milchsäure und o-Toluylendiamin. Wahrscheinlich sind diese u. die analogen Verbb. aus Oxysäuren Derivate der Anhydrobase $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>\!CH$. Beschrieben sind *m-Methyl-α-oxy-β-methylhydrochinoxalin*, $C_{10}H_{12}N_2O$, Blättchen aus A. oder W., F. 157°, u. *Nitrotolualanin*, $C_7H_6(NO_2).NH.CH(CH_3)COOH$, Blättchen aus verd. A., F. 148°. (B. **25**. 2416—21. 25/7. [14/7.] Freiburg. B. BAUMANN's Lab.) WAGNER.

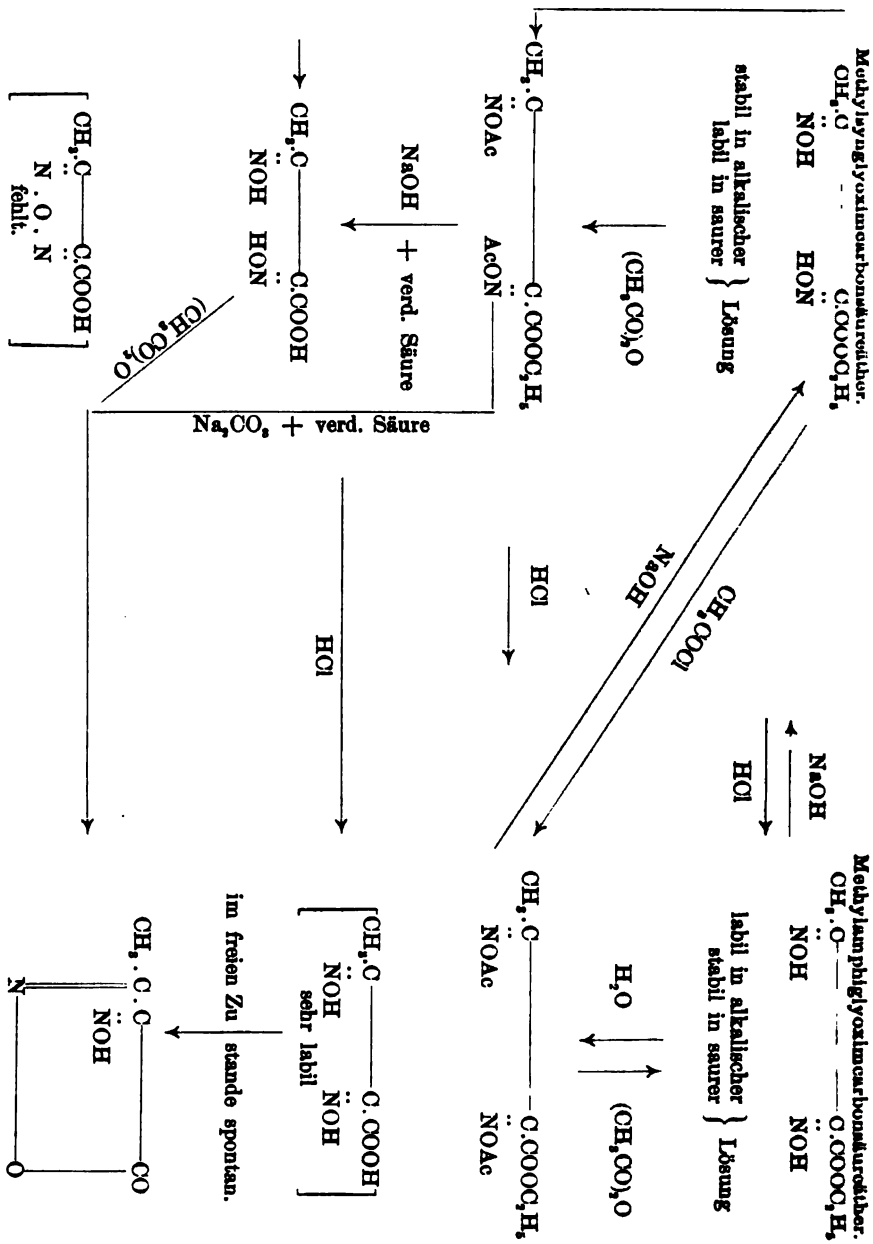
A. Hantzsch, *Über die Claus'sche Auffassung der isomeren Oxime und Hydraxone.* CLAUS hatte in zwei Arbeiten (**91**. II. 861; **92**. I. 384) hauptsächlich die stereochemische Auffassung der Benziloxime von K. AUWERS und VIKTOR MEYER

bekämpft und in einer dritten Arbeit (**92**. I. 854) nachzuweisen versucht, daſs auch alle übrigen Oxime, besonders die der aromatischen Monoketone u. Aldehyde, nicht stereoisomer, sondern strukturisomer seien. Diesen allgemeinen Angriff auf die Stereochemie des N weist Vf. zurück. Vf. zeigt zunächst, daſs die CLAUS'sche Behauptung, daſs Vf. die Raumformeln der Benzilmonoxime nicht angegeben habe, irrig ist, und wendet sich weiterhin gegen die Angabe, daſs H_2SO_4 das einfachste u. bequemste Mittel zur Umlagerung der Oxime sei. H_2SO_4 wirkt meist erst beim Erwärmen, während PCl_5 selbst bei —20° die Rk. vollzieht, so daſs störende Nebenrkk. hier am ehesten ausgeschlossen sind. Die Betrachtungen von CLAUS über den Einfluſs der Alkyle und anderer Radikale auf die Oximbildung hält Vf. deshalb für überflüssig, weil A. SMITH an den p-substituierten Benzophenonoximen den Einfluſs der Alkyle wie auch anderer Radikale nachgewiesen hat, und es dem Vf. fern gelegen hat, einen solchen bestimmenden Einfluſs als eine spezifische Eigenschaft der Alkyle hinzustellen. — Sodann wendet sich Vf. gegen die unbegründete Aufstellung neuer Spezialformeln für die aromatischen Ketoxime, die jede Analogie mit den Benziloximen, welche auch die Gruppe $C_6H_5.ClNOH$ enthalten, vermissen lassen. CLAUS nimmt dabei eine spontane Enstehung eines viergliedrigen Ringes C_3N an und die Bildung einer partiellen viervalenzigen Benzolbindung aus einem normalen Benzolderivat, welcher er die Entstehung der Chinone zur Seite stellt, ohne zu bedenken, daſs die Chinone sich wie ungesättigte Verbb. verhalten, während die aromatischen Oxime den normalen Benzolderivaten gleichen. Gegen die CLAUS-MINUNNI'schen Formeln spricht ferner die Nichtexistenz von zwei isomeren symmetrischen und drei isomeren asymmetrischen Ketoximen der Benzolreihe, für welche es CLAUS an einer plausiblen Erklärung fehlen läſst. Die Gruppe: C : NOH soll bei den Ketoximen der Benzolreihe äuſserst unbeständig, bei den Aldoximen der Benzolreihe dagegen beständig sein in ihren nitrilbildenden Isomeren; bei den fetten Ketoximen endlich leugnet CLAUS das Vorhandensein der Gruppe C : NOH nicht. Die CLAUS'sche Theorie läſst schlieſslich die Frage der Isomerie von Ketoximcarbonsäuren (z. B. Oxime der Phenylglyoxylsäure, Oximidobernsteinsäuren) völlig offen, und eine strukturchemische Erklärung derselben ist deshalb ausgeschlossen, weil nach Unterss. Vfs. und MIOLATI's die isomeren Oximidosäuren unmöglich als innere Anhydride laktonartiger Natur gelten können. — Schlieſslich erklärt Vf. noch das Miſsverständnis von CLAUS betr. der Stereoisomerie der beiden Hydrazone: $C_6H_5—CN_2H—C_6H_5—C_6H_4OCH_3$. Unter „Identität der chemischen Rkk. der beiden Hydrazone" hat Vf. nicht die absolute chemische Identität gemeint, sondern nur die chemische Identität dieser Körper „in ihrer Eigenschaft als Hydrazone" im Sinne der Strukturformel:

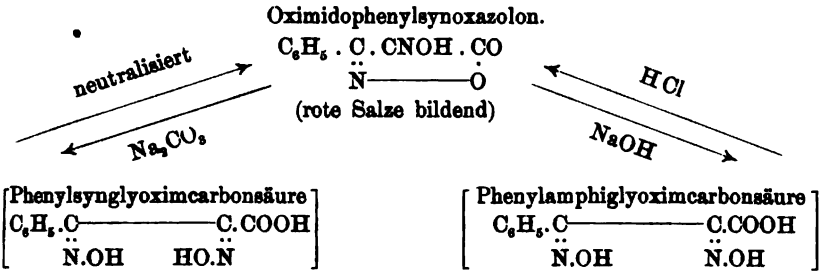
$$C_6H_5.CN_2H.C_6H_5.C_6H_4OCH_3.$$

(B. **25**. 1692—1700. 13/6. [Mai.] Zürich.) HEFELMANN.

G. Nufsberger, *Über stereoisomere Dioxime aus Acet- und Benzoylessigäther. A. Dioxime aus Acetessigester.* Das von CERESOLE u. KOECHERT aus Isonitroacetessigester und Hydroxylaminchlorhydrat erhaltene Prod. ist als *Methylglyoximcarbonsäureäther* zu bezeichnen, das gleichzeitig erhaltene als äuſseres *Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure* angesehene Produkt ist *Oximidomethylsynoxazolon*, $CH_3.\underset{N}{C}.CNOH.\underset{O}{CO}$. Die verschiedenen Derivate, ihre Konfiguration und ihre Übergänge sind tabellarisch zusammengestellt.

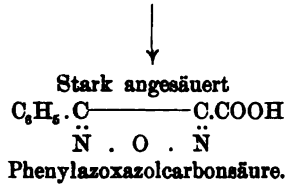


B. *Dioxime aus Benzoylessigäther.* Aus Benzoylessigester entstehen überhaupt nicht die zu erwartenden Phenylglyoximsäureäther, sondern *Oximidophenylsynoxazolon*, $C_6H_5.\underset{\underset{N}{\|}}{C}.CNOH.\underset{\underset{O}{|}}{CO}$. Die folgende Tabelle veranschaulicht den Zusammenhang der bekannt gewordenen Verbindungen.



Farblose, aber von einander verschiedene Salze bildend.

In freiem Zustande nicht beständig. In freiem Zustande sehr unbeständig.



Methylsynglyoximcarbonsäureäther (schon bekannt), Nadeln aus Ä., F. 142° unter Zers.; Diacetat, $C_{10}H_{14}N_2O_6$, Nadeln aus Ä., F. 50°; *Methylsynglyoximcarbonsäure* (früher *Diisonitrosobuttersäure*, $C_4H_6N_2O_4 + 2H_2O$; *Methylamphiglyoximcarbonsäureäther*, $C_6H_{10}N_2O_4$, F. 132°; Diacetat, $C_{10}H_{14}N_2O_6$, F. 119—120°; *Oximidomethylsynoxazolon* (s. o.), $C_4H_4N_2O_3 + {}^1/_2H_2O$, Blätter, F. 132°; *Äthylamphiglyoximcarbonsäure*, ist nur in Form von Salzen erhalten. *Methylglyoximcarbonsäuremonacetat*, $C_6H_8N_2O_5$, Nädeln aus A., F. 150°; *Phenylamphiglyoximcarbonsäure* u. *Phenylsynglyoximcarbonsäure* sind nur in Form von Salzen dargestellt, isoliert gehen sie — besonders schnell die Synverb. — in *Oximidophenylsynoxazolon* über. *Phenylazoxazolcarbonsäure*, $C_9H_6N_2O_3$, F. 110°, rhomb. Tafeln. (B. **25**. 2142—64. 11/7. [22/6.] Zürich. HANTZSCH's Lab.) WAGNER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (20. Abhandlung.) I. *Isomerieverhältnisse innerhalb der Limonenreihe.* Die vom Vf. unter Mitwirkung von EDWARD KREMERS zur Aufklärung der Isomerieverhältnisse innerhalb der Limonenreihe angestellten Unterss. erstreckten sich zunächst auf die gleichzeitig aus Limonen entstehenden α- und β-Nitrosochloride, von welchen festgestellt wurde, daſs dieselben chemisch identisch sind. Hinsichtlich der Darst. und Trennung der aus Rechts- und Linkslimonen gleich gut erhältlichen α- und β-Nitrosochloride, $C_{10}H_{16}NOCl$, ist dem früher (**89**. II. 183) Mitgeteilten nichts hinzuzufügen.

Beim Aufbewahren derselben erfolgt bei den α-Nitrosochloriden in kürzerer, bei den β-Nitrosochloriden nach längerer Zeit Zers. in Salzsäure und Carvoxim nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}NOCl = C_{10}H_{14}NOH.HCl,$$

welch letzteres bei Ggw. von Feuchtigkeit unter Abspaltung von Carvol und Bildung von salzsaurem Hydroxylamin zerfällt. Das gleiche Verhalten der α- und β-Nitrosochloride zeigt sich im folgenden: 1. Beide geben beim Erwärmen mit Natriumalkoholat dasselbe Carvoxim (F. 72°). — Bei der Benzoylierung entstehen dieselben Prodd., und zwar rechts-, bezw. linksdrehendes *Benzoyllimonennitrosochlorid*, $C_{17}H_{20}NO_2Cl$ (F. 109—110°, rhombische Krystalle), mit $[\alpha]_D = +101{,}75$, resp. $-101{,}84$, und zwar optisch aktiv im Sinne des Ausgangsmaterials. — 3. Bei der Umsetzung mit Basen (Anilin) entstehen dieselben Nitrolamine, und zwar bilden sich immer gleichzeitig

zwei isomere (α und β) Nitrolamine bei Anwendung von α- oder β-Limonennitrosochlorid. Ob die Verschiedenheit der α- und β-Nitrolanilide und der analogen Basen auf stereochemischer Isomerie beruht, oder ob in denselben chemisch verschiedene Körper vorhanden sind, läßt sich erst feststellen, wenn die Formel für das Limonen selbst sicher ermittelt ist. Erwähnt sei, daß eine Überführung der α- und β-Anilide in einander noch nicht gelang, u. daß ferner zwischen beiden ein auffallender Unterschied im Grad der Basicität besteht. — Verbb.: a. *Limonen-α-nitrolanilid*, $C_{10}H_{16}(NO)(NHC_6H_5)$ (F. 112—113°, monosymmetrische Tafeln, l. in Methylalkohol), u. zwar α. *Rechts*-Verb. $[\alpha]_D = +101{,}75$, aus α-Nitrosochlorid; — β. *Rechts*-Verb. $[\alpha]_D = +102{,}25°$, aus β-Nitrosochlorid; — γ. *Links*-Verb. $[\alpha]_D = -102{,}62°$, aus α-Nitrosochlorid. — Von den Aniliden wurden auf die Nitrosoverbb. dargestellt. — b. *Limonen-β-nitrolanilid*, $C_{10}H_{16}(NO)(NHC_6H_5)$ (F. 153°, verfilzte Nadeln, wl. in Ä., ll. in h. Bzl.; Drehungsvermögen dem des Ausgangslimonens entgegengesetzt), und zwar: α. *Rechts*-Verb. $[\alpha]_D = -88{,}33°$, aus α-Nitrosochlorid; — β. *Rechts*-Verb. $[\alpha]_D = -89{,}00°$, aus β-Nitrosochlorid; — γ. *Links*-Verb. $[\alpha]_D = +87{,}17°$, aus α-Nitrosochlorid. — In dem Abschnitt B behandelt Vf. das Limonenchlorhydrat $C_{10}H_{17}Cl$ und Derivate desselben. Von diesen lassen sich Hydrochlornitrosochloride (oder -nitrosate) ableiten, welche sich mit Aminen zu Hydrochlornitrolaminen umsetzen, z. B.:

$$(C_{10}H_{16}.HCl)NOCl + NH_2C_6H_5 = HCl + (C_{10}H_{16}.HCl).NONHC_6H_5.$$

Hinsichtlich der Frage, ob bei dem Austausch von Cl (oder NO_2) gegen basische Reste, ebenso wie bei der Umsetzung der einfachen Nitrosochloride (**89**. II. 183) gleichzeitig immer zwei isomere gechlorte Nitrolamine entstehen, ergab sich, daß hierbei zwei isomere Hydrochlornitrolamine nicht auftreten. — Verbb. 1. *Rechtshydrochlorlimonennitrolbenzylamin*, $C_{10}H_{17}Cl(NO)(NHC_7H_7)$ (F. 103—104°, Nadeln aus h. PAe., $[\alpha]_D = +149{,}6°$), aus Rechtsnitrosat, $C_{10}H_{17}Cl(NO)(ONO_2)$, mittels Benzylamin. — 2. *Linkshydrochlorlimonennitrolbenzylamin*, $[\alpha]_D = -147{,}4°$. — 3. Beim Zusammengießen der Rechts- und Linksverb. entsteht das inaktive *Dipentenhydrochlornitrolbenzylamin*, $C_{17}H_{25}ClN_2O$ (F. 150°, Nadeln, fast unl. in A.). — 4. *Hydrochlorlimonennitrolanilide*, $C_{10}H_{17}Cl(NO)(NHC_6H_5)$ (F. 117—118°), zeigen starke Drehung nach rechts oder links, je nach dem Ausgangsmaterial, erhalten aus Rechts- oder Linksnitrosat in Benzollsg. und Anilin. Diese Verbb. sind der aus HCl u. Limonennitrolanilid erhaltenen Verb. (F. 115°) sehr ähnlich, vielleicht identisch, was noch durch einen genauen krystallographischen Vergleich festzustellen ist. — Verss. zur Feststellung der Frage, ob die durch Abspaltung von Salzsäure aus Hydrochlornitrolaminen gewonnenen chlorfreien Nitrolamine mit den bekannten direkt aus Nitrosochlorid herstellbaren identisch sind, sind noch nicht abgeschlossen.

Dasselbe gilt von der Beantwortung der Frage, ob die durch Addition von HCl aus den chlorfreien Nitrolaminen entstehenden Körper identisch oder verschieden von den aus den Hydrochlornitrosochloriden durch Aufnahme von NH_2R resultierenden Körpern sind. (A. **270**. 171—96. 4/6. [15/3.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (20. Abhandlung.) II. *Produkte der Einwirkung von Chlor auf Dipentendichlorhydrat, $C_{10}H_{16}$. 2HCl (F. 50°)*, bearbeitet von **Albert Hesse**. Beim Behandeln von Dipentendichlorhydrat (10 g) in CS_2-Lsg. (30 g) mit einem getrockneten Chlorgasstrom, am besten in direktem Sonnenlicht entsteht unter HCl-Entw. bei nicht zu langer Reaktionsdauer wesentlich das Trichlorid $C_{10}H_{17}Cl_3$ (F. 87°, K. 145—150° bei 10 mm, weiße, seidenglänzende Blättchen aus A.). Die Dauer des Vers. beträgt bei Frühlingstemperatur 30—40 Minuten, bei Sommertemperatur 20 Minuten, an kalten Wintertagen $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Fehlt direktes Sonnenlicht, so fügt man etwas Al_2Cl_6 hinzu. Bei längerer Einw. von Chlor (2—3 Stunden im Sommer; 6—7 Stunden im Winter), bildet sich das Tetrachlorid $C_{10}H_{16}Cl_4$ (F. 108°, K. ca. 160—165° innere Temperatur, 180—190°

äufsere Temperatur im Vakuum, symmetrische Krystalle aus Essigäther), welches von nicht krystallisierbaren Substanzen durch Dest. im Vakuum und von Trichlorid mittels PAe. (sechsfache Menge) getrennt wird. Das Tetrachlorid scheidet sich zuerst aus. — Das Trichlorid verhält sich dem entsprechenden Tribromid nicht analog, indem beim Kochen mit alkoh. Kali nicht ein KW-stoff, sondern das Dichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (K. 110—112° im Vakuum, schweres Öl), resultiert. — Derivate des Dichlorids: 1. Chlorobromid, $C_{10}H_{16}Cl_2Br_2$ (F. 98°, flache Prismen aus Essigäther). — 2. Nitrosylchlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2NOCl$ (F. 111°, krystallinisch), mittels Amylnitrit und Eg. — 3. Nitolanilid, $C_{10}H_{16}Cl_2.NO.NHC_6H_5$ (F. 140—141°, Nadeln), aus dem Nitrosochlorid mittels Anilin. — 3. Nitrolpiperidid, $C_{10}H_{16}Cl_2.NONC_5H_{10}$ (F. 147°, glänzende Tafeln aus A.). (A. **270**. 196—203. 4/6. [15/3.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Haller, *Alkylcyancampher*. Bei ihren Unterss. über die Alkylcyancampher u. die Äther der alkylierten Camphocarbonsäuren haben HALLER (**91**. II. 350) und MINGUIN (**91**. II. 303) diesen Verbb. die folgenden Formeln gegeben:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C.R.CN\\CO\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_8H_{14}<\begin{matrix}C.R.CO_2R'\\CO\end{matrix}.$$

Während die Unterss. von MINGUIN diese Anschauung für die Äther der substituierten Camphocarbonsäuren rechtfertigen, zeigen dagegen die Unterss. des Vfs. über die cyanalkylierten Campher, dafs man diesen eine andere Formel geben mufs. Wie man weiter unten sehen wird (vergl. das folgende Referat), zersetzt sich das Methylcamphocarbonat von Methyl u. der Methylcampher beim Erwärmen mit HCl nicht, selbst wenn man auf 150° erhitzt, dagegen zers. sich die cyanalkylierten Campher gröfstenteils schon in der Kälte in Cyancampher und Salzsäureäther:

$$C_{10}H_{14}.CN.R.O + HCl = C_{10}H_{15}.CN.O + RCl.$$

Nimmt man die Rk. in der Wärme vor, so entsteht Camphocarbonsäure, die sich ihrerseits in Campher u. CO_2 zers. kann. Dieselbe Spaltung erfahren die cyanalkylierten Campher in mit HCl gesättigtem A. Es scheidet sich zuerst Cyancampher ab, der sich nach und nach wieder auflöst und sich in Camphocarbonsäureäther und Chlorammonium verwandelt. Schwefelsäure verwandelt diese Derivate noch rascher als HCl in Cyancampher und wahrscheinlich in saure Schwefelsäureäther. Diese Spaltungen der Alkylcyancampher zwingen, wie oben gesagt, zu einer anderen Konstitutionsformel für dieselben, als ursprünglich angenommen. Man kennt thatsächlich kein Beispiel eines substituierten Körpers, in dem die direkt mit dem C verbundenen Alkoholradikale durch Säuren verdrängt werden. Man mufs also den in Rede stehenden Verbb. die eine oder die andere Formel I oder II geben und für den Cyan-

I $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CNR\\CO\end{matrix}$ II $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{-}CN\\COR\end{matrix}$ III $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{-}\!\!-CN\\CO{-}\!\!-Ha\end{matrix}$

campher die entsprechenden Formeln annehmen. Indes verbindet sich diese Substanz nicht mit Phenylcarboimid und kann daher weder die OH-, noch die NH-Gruppe enthalten. Vf. geht daher auf gewisse, von SCHÜTZENBERGER ausgesprochene Ideen zurück u. stellt den Cyancampher durch ein Schema (III) dar, analog dem Schema SCHÜTZENBERGER's für Cyanessigäther, in welchem ebenfalls fraktionierte Valenzen angenommen werden. Man kann dann begreifen, dafs durch Substitution eines Alkoholradikals für das H-Atom *a* sich dieses an die Seite von CN oder CO stellen wird, je nachdem es die gröfsere Verwandtschaft hat, so dafs das ganze Molekül die Form I oder II annehmen wird. Der Vers. kann dann allein entscheiden, welche der beiden Formeln am meisten von den Beobachtungen Rechenschaft giebt.

Benzolazocamphocarbonsäureäther. Die Unters. von MINGUIN hat gezeigt, daſs die Camphocarbonsäureäther H gegen Na austauschen können. Da diese Äther nur eine Methingruppe CH zwischen negativen Radikalen enthalten, so war es interessant, sich zu überzeugen, ob sie sich gegen Diazochloride, wie die monosubstituierten Acetessigäther, $CH_3.CO.\underset{\underset{R}{|}}{CH}—CO_2R$, verhalten, oder ob sich wirkliche Azoderivate bilden, analog denen, die vom Vf. aus den Cyanessigäthern erhalten wurden. Der Versuch zeigte, daſs sich wirklich Azoverbb. bilden nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}\begin{cases}\text{CNa.CO}_2\text{R}\\ \text{CO}\end{cases} + C_6H_5N_2Cl = C_8H_{14}\begin{cases}\text{C}<\begin{matrix}\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5\\ \text{CO}_2\text{R}\end{matrix}\\ \text{CO}\end{cases} + NaCl.$$

Vf. beschreibt von diesen Verbb. die Methyl- u. Äthylverb., in denen also R in dem obigen Ausdrucke durch CH_3, bez. durch C_2H_5 ersetzt ist. Beide bilden Krystalle, der F. der Methylverb. ist 78°, der der Äthylverbindung 65,5°. (Cr. **115**. 97 bis 100. [11/7.*].) SACHSSE.

J. Minguin, *Methylierte Camphocarbonäther.* In seiner Arbeit über die Camphocarbonsäureäther zweifelt BRÜHL die vom Vf. denselben gegebenen Konstitutionsformeln an und ersetzt die Formeln I des Vfs. durch II.

I. $C_8H_{14}\begin{cases}\text{C}<\begin{matrix}\text{CH}_3\\ \text{CO}_2\text{R}\end{matrix}\\ \text{CO}\end{cases}$ $C_8H_{14}\begin{cases}\text{CHCH}_3\\ \text{CO}\end{cases}$

II. $C_8H_{14}\begin{cases}\text{C—CO}_2\text{R}\\ \text{COCH}_3\end{cases}$ $C_8H_{14}\begin{cases}\text{CH}\\ \text{COCH}_3.\end{cases}$

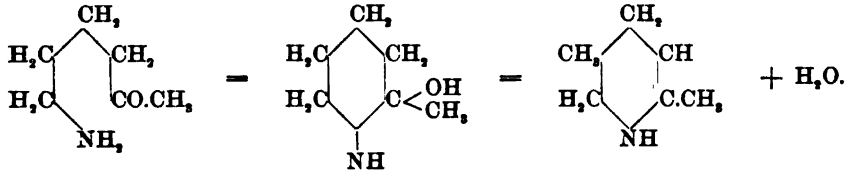
Die ausgeführten Versuche zwingen indes den Vf., seine Ansicht aufrecht zu erhalten. Das Methylcamphocarbonat des Methyls erlitt beim Erhitzen auf 150° mit HCl keine Umwandlung, und dasselbe war beim Methylcampher der Fall. Es scheint demnach, daſs das Methyl mit dem C in Verb. steht und nicht mit der Carbonylgruppe.

HALLER sieht den Cyancampher als Nitril der Camphocarbonsäure an. Die Ä. dieser Säure haben ihm die Darst. von Azoderivaten gestattet. Vf. hat nun, ausgehend vom Cyancampher, analoge Verbb. dargestellt. *Benzolazocyancampher.* Zu einer auf 0° abgekühlten Diazobenzolchloridlsg. fügt man nach und nach in kleinen Portionen und unter fortwährendem Umschütteln eine Lsg. von Cyancampher in alkohol. Kali. Die gereinigte Verb. bildet gelbe Krystallnadeln, die bei 155° unter Zers. schm. Die Bildungsgleichung ist:

$$C_8H_{14}\begin{cases}\text{CNaCN}\\ \text{CO}\end{cases} + C_6H_5N_2Cl = NaCl + C_8H_{14}\begin{cases}\text{C}<\begin{matrix}\text{CN}\\ \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5\end{matrix}\\ \text{CO}\end{cases}.$$

In der gleichen Weise erhielt Vf. auch noch *o-Toluolazocyancampher*, F. 140°, und *p-Toluolazocyancampher*, F. 137°. Durch Einw. von alkoh. Kali auf diese Derivate erhält man eigentümliche, nicht krystallinische Verbb., die Vf. noch weiter untersuchen wird. (Cr. **115**. 120—22. [11/7.*].) SACHSSE.

A. Lipp, *Synthese vierfach hydrierter Pyridinderivate und Überführung derselben in Piperidinabkömmlinge.* Vf. hat bereits (B. **19**. 2844) mitgeteilt, daſs aus Brombutylmethylketon und NH_3 ein Tetrahydropikolin entsteht. Nach:



aus zunächst wohl gebildetem Amidobutylmethylketon entstanden, ist die Verb. als *Δ^2-Tetrahydro-α-methylpyridin* zu bezeichnen. Analog entsteht aus Methylamin u. Anilin die am Stickstoff methylierte, bezw. phenylierte Base, Dimethylamin erzeugt aber nur *Dimethylacetobutylamin*, $CH_3.CO.(CH_2)_4.N(CH_3)_2$. *$\Delta^2$-Tetrahydro-$\alpha$-methylpyridin*, $C_6H_{10}NH$, fl. K_{716}. 131—132°; $(C_6H_{10}NH)_2H_2PtCl_6$, Prismen oder rhombische Täfelchen, F. 193—194° unter Zers., $C_6H_{10}NH.HAuCl_4$, F. 144—145°, durch Reduktion entsteht α-Methylpiperidin: *n-Methyl-Δ^2-tetrahydropikolin*, $C_6H_{10}.N.CH_3$, K_{720}. 145°, $(C_6H_{10}NCH_3)_2H_2PtCl_6$, Primen, F. 200—205° u. Zers., $C_6H_{10}NCH_3.HAuCl_4$, F. 180 bis 182°; durch Reduktion entsteht *n-α-Dimethylpiperidin (n-Methylpiperkolin)*, $C_6H_{12}N.CH_3$, K_{720}. 125—126° (s. MERLING **92**. I. 90); *n-Phenyl-Δ^2-tetrahydromethylpyridin*, $C_6H_{10}NC_6H_5 + H_2O$, Prismen oder Täfelchen, F. 54—55°. (B. **25**. 2190—97. 25/7. [4/6.].) WAGNER.

A. Lipp, *Über n-Methyl-Δ^2-tetrahydro-α-oxäthylenpyridin.* Diese dem Tropin isomere Base, $C_7H_2O.NCH_3$, K_{710}. 198—199°, entsteht aus n-Methyltetrahydro-α-pikolin und Formaldehyd, $C_7H_{12}ONCH_3.HCl$, F. 155—157°; $C_7H_{12}ONCH_3.HAuCl_4$, Blättchen, F. 119—121°; $(C_7H_{12}ONCH_3)_2H_2PtCl_6$, Nädelchen, F. 200—205° u. Zers.; $C_7H_{12}ONCH_3.HCl + 6H_2O$, teilweiser F. 161—162°. Durch Reduktion entsteht *n-Methyltetrahydroxäthylenpyridin*, das mit LADENBURG's n-Methylpipekolylalkin (**91**. II. 174) identisch sein sollte, Vf. findet aber K_{720}. 215—216°, F. des Goldsalzes 127—128°, und den teilweisen F. des Salzes, $C_8H_{17}NOHCl + 6HgCl_2$ (statt $5HgCl_2$ nach LADENBURG) bei 165—166°. Die Reduzierbarkeit des n-Methyl-Δ^2-tetrahydro-α-oxäthylenpyridins spricht gegen die von LADENBURG angenommene Konstitution des Tropins. (B. **25**. 2197—2200. 25/7. [4/7.] München.) WAGNER.

G. Prausnitz, *Über einige Derivate des α-Methyl-β-äthylpyridylalkins*, $C_9H_{13}NO$. Durch Erhitzen des aus Aldehydkollidin und Formaldehyd (**90**. II. 702) entstehenden Methyläthylpyridylalkins mit konz. HCCl erhält man *Äthylvinylpyridin*, $C_5H_3(CH.CH_2).(C_2H_5)$, Öl, K_{21}. 98—102°; durch Reduktion des Alkins erhält man *α-Methyl-β'-äthylpyperidylalkin*, $C_5H_8NH_7(CH_2.CH_2OH)(C_2H_5)$, Öl, K_{18}. 105—110°, unter besonderen Umständen entsteht statt dessen *Diäthylpiperidin*, $C_5H_8NH(C_2H_5)_2$, fl. K_{22}. 100—105°, K. 190°, D_0. 0,8722. (B. **25**. 2394—97. 25/7. [13/7.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

Fr. Schuster, *Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf α-α'-Lutidin.* Es entsteht sowohl *Benzyliden-α-α'-lutidin* als *Dibenzyliden-α-α'-lutidin*, erstere Verb. scheint intermediär zu entstehen, durch Erhitzen mit Benzaldehyd geht sie in die Dibenzylidenverb. über. Aldolartige Zwischenprodukte wurden nicht gefunden. *Benzyliden-α-α'-lutidin*, $C_{14}H_{13}N$, Blättchen, F. 123°; $C_{14}H_{13}N.HCl.H_2O$. Nadeln, F. wasserfrei 221° u. Zers.; $C_{14}H_{13}N.HCl.HgCl_2$, Nädelchen, F. 185°; $(C_{14}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, rötlich gelbe Nadeln; $C_{14}H_{13}N.HAuCl_4$, ziegelrote Nadeln, F. 211°; $C_{14}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 217—219° unter Zers.; Brom bildet das Dibromid $C_{14}H_{13}Br_2N$, F. 156° unter Zers., Nadeln. Na und A. die Base $C_{14}H_{21}N$, Blättchen aus A., F. 80—81°, $C_{14}H_{21}N.HCl$, F. 141°; $C_{14}H_{21}N.HAuCl_4$, gelbe Nadeln, F. 166°; $C_{14}H_{21}N.HCl.HgCl_2$, Blättchen aus A., F. 138°. Das *Dibenzyliden-α-α'-lutidin*, $C_{21}H_{17}N$, Nadeln aus A., F. 167,5°; $C_{21}H_{17}N.HCl.HgCl_2$; gelbe Nädelchen, F. 193°, bildet das Dibromid $C_{21}H_{17}Br_2N$, Nädelchen aus A., F. 183°, und die Tetrahydroverb. $C_{21}H_{21}N$,

Nadeln aus A. F. 153°; $(C_{21}H_{21}N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, gelbe Nadeln, F. 79—80°. (B. **25**. 2398—2405. 25/7. [13/7.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. Heiber, *Über den Hydrofurfuryllutidindicarbonsäureester und einige seiner Derivate.* Leitet man in die alkoh. Lsg. des von SCHIFF und CULITS nach HANTZSCH's Verf. dargestellten Hydrofurfuryllutidindicarbonsäureesters salpetrige Säure ein, so entsteht *Furfuryllutidindicarbonsäureäthernitrat*, $C_{17}H_{19}NO_5.HNO_3$, F. 118,5—119°, und daraus durch Na_2CO_3 der *Furfuryllutidindicarbonsäurediäthylester*, $C_{17}H_{19}NO_5$, F. 40—41°. (B. **25**. 2405—7. 25/7. [13/7.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Ladenburg, *Über das Hyoscin.* HESSE's Behauptungen (**92**. I. 819) gegen seine Arbeiten bezeichnet Vf. ihrer Kürze halber als unrichtig, SCHMIDT's Ansicht (**91**. II. 703) hält er für nicht begründet. Einzig könne man folgern, in Hyoscyamus und Duboisin sei neben Hyoscyamin und Hyoscin noch Scopolamin enthalten. Daſs im käuflichen Hyoscin auch Scopolamin vorkommt, giebt Vf. zu; nach seiner Ansicht kommt im Hyoscyamus bald Hyoscin, bald Scopolamin vor, therapeutisch sei dies aber bedeutungslos. — Für Körper von verschiedener Zus. aber groſser Ähnlichkeit der Eigenschaften: Hyoscin-Scopolamin, Kobalt-Nickel-, Benzol-Thiophen, schlägt Vf. die Bezeichnung „*isidiom*“ vor. (B. **25**. 2388—94. 25/6. [13/7.] Breslau. Univ.-Labor.) WAGNER.

Martin Freund u. **Walter Josephy**, *Über die Alkaloide, welche in der Wurzel von Corydalis cava (Schwgg.) enthalten sind.* (Vorl. Mitt.) Aus einem käuflichen Prod. von TROMMSDORF haben Vff. wenigstens drei Basen isoliert: *Corydalin*, $C_{22}H_{27}NO_4$, F. 133—134° (s. DOBBIE und LANDER, welche die Formel $C_{22}H_{29}NO_4$ annehmen (**92**. I. 442. 632); *Bulbocapnin*, $C_{34}H_{36}N_2O_7$, F. 198—199°, wahrscheinlich identisch mit dem Corydalin REICHWALD's **89**. I. 721, und *Corycavin*, $C_{22}H_{23}NO_5$, F. 214—215°. MERCK'sches Corydalin enthielt Corydalin und Bulbocapnin, das SCHUCHARDT'sche hauptsächlich Corydalin. Eine vierte Base ist noch nicht sicher festgestellt. (B. **25**. 2411—15. 25/7. [11/7.] Berlin. Chem. Abteilung d. pharmakol. Instituts.) WAGNER.

L. Rügheimer, *Über die Produkte der Kondensation zwischen Aldehyden und Benzoylpiperidin.* Das (**91**. II. 304) beschriebene Kondensationsprodukt aus Benzoylpiperidin und Benzaldehyd hat nicht die Formel $C_{19}H_{19}N$, sondern $C_{19}H_{17}N$ und ist *Dibenzylpyridin*, das nach:

$$2C_6H_5.CHO + C_5H_{10}N.CO.C_6H_5 = C_{19}H_{17}N + C_6H_5.COOH + 2H + H_2O$$

entsteht, sein Jodäthylat, $C_{19}H_{17}N.C_2H_5J$, hat F. 137°, Nadeln aus A., dreiseitige Täfelchen aus Chlf. Durch Oxydation mit Chromsäure geht Dibenzylpyridin in *Dibenzoylpyridin*, $C_5H_3N(COC_6H_5)_2$, Nadeln aus A., F. 123°, über. Durch energischere Oxydation entsteht daneben Benzoësäure, eine Benzoylpyridincarbonsäure und eine Pyridindicarbonsäure. Letztere scheint die $\beta\beta'$-, die Dinikotinsäure zu sein. Wendet man bei der Darst. des Dibenzylpyridins überschüssigen Benzaldehyd an, so scheint sich Tribenzylpyridin, $C_{26}H_{23}N$, F. 278—280°, zu bilden. (B. **25**. 2421—29. 21/7. [14/7.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Grimaux, *Jodmethylate des Chinins.* Nach den Unterss. der letzten Jahre kann man das Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ als aus zwei Gruppen, einer Chinoleïn- u. Pyridin- oder Piperidingruppe, bestehend ansehen, so daſs man seine Formel $C_{10}H_7(OCH_3)N—C_9H_{14}NO$ schreiben kann. Durch Unters. der Einw. von Alkalien in der Kälte auf die Jodmethylate des Chinins konnte Vf. bestimmen, an welches N-Atom des Chinins sich das erste Molekül CH_3J bei der Bildung der Jodmethylate, u. das erste Molekül Säure bei der Bildung der Salze fixiert. Das Monojodmethylat des Chinins wird in

der Kälte von Alkalien nicht angegriffen, und es ist nach CLAUS längeres Kochen mit Kali nötig, um eine neue tertiäre Base, das Methylchinin, zu erhalten. Dagegen erfolgt bei Einw. von Alkalien auf Dijodmethylat eine rasche Umwandlung. Man erhält hierbei ein gelbes, krystallinisches Pulver, dessen Lsgg. gelb mit intensiv grüner Fluoreszenz erscheinen. Vf. hat die Zus. dieses Produktes nicht weiter bestimmt, dagegen war es wichtig, die Einwirkung von Kali auf das Jodmethylat des Methoxychinoleïns oder Chinanisols damit zu vergleichen. Das Methoxychinoleïn $C_9H_6(OCH_3)N$ ist eine im Chinin existierende Gruppe, wie SKRAUP gezeigt hat. Der Versuch zeigte, daſs eine wss. Lsg. des Jodmethylats von Methoxychinoleïn in der Kälte mit Kali einen gelben krystallinischen Nd. giebt und gelbe Lsgg. mit intensiv grüner Fluoreszenz liefert, die mit denen, welche das aus dem Chinindijodmethylat erhaltene Derivat liefert, vergleichbar sind. Hiernach ist nachgewiesen, daſs es das Jod des Methyljodids ist, das an die Methoxychinoleïngruppe des Chinins gebunden ist, welches die Eigenschaft besitzt, leicht durch Alkalien entfernt zu werden. Da nun das Chininmonojodmethylat durch Alkalien in der Kälte nicht angegriffen wird, so folgt, daſs das Jodmethyl an den der Chinoleïngruppe nicht angehörigen N gebunden ist, und daſs das Monojodmethylat des Chinins durch die Formel:

$$C_{10}H_7(OCH_3)NO—C_9H_{14}ON<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

dargestellt werden muſs. Man leitet hieraus für die basischen Chininsalze folgende Formeln ab:

$C_{10}H_7(OCH_3)NO—C_9H_{14}ON.HCl$
Basisches Chlorhydrat

$\begin{matrix}C_{10}H_7(OCH_3)NO—C_9H_{14}ON\\C_{10}H_7(OCH_3)NO—C_9H_{14}ON\end{matrix}>H_2SO_4$
Basisches Sulfat

Nachdem die Formel des Chininmonojodmethylats somit festgestellt war, suchte Vf. das Isomere darzustellen, in dem CH_3J an den N der Methoxychinoleïngruppe gebunden sein muſs. Er glaubte dies erreichen zu können, indem er das Jodmethyl mit dem basischen Chininsulfat verband, dessen Schwefelsäure gleichzeitig durch die berechnete Menge Baryt entfernt wurde. Die Rk. verlief indes in anderer als der erwarteten Weise. (Cr. **115**. 117—20. [11/7.*].) SACHSSE.

A. B. Griffiths, *Ein neues Leukomain.* Dasselbe wurde aus dem Harne von Epileptischen dargestellt. Eine beträchtliche Menge des Harns wird mit Na-Carbonat alkal. gemacht und dann mit seinem halben Volum Ä. augeschüttelt. Nach Trennung des Ä. von der übrigen Fl. wird dieser mit Weinsäurelsg. geschüttelt, um ein l. Tartrat zu bilden. Dasselbe wird dann mit Na-Carbonat wieder zers., die Base mit Ä. aufgenommen und nach Verdampfung des Ä. als Rückstand gewonnen. Das Leukomain aus dem Harne Epileptischer ist eine weiſse, in schiefen Prismen krystallisierende Substanz, die sich in W. l. und diesem alkal. Rk. verleiht. Sie bildet ein krystallinisches Chlorhydrat und Chloraurat, Quecksilberchlorid fällt die Lsg. weiſsgrünlich, Silbernitrat gelblich, Phosphorwolframsäure weiſs, Phosphormolybdänsäure bräunlichweiſs, Gerbsäure gelb, Zus. $C_{13}H_{16}N_5O_7$. Das Leukomain ist giftig und bewirkt Zittern, Erbrechen und Harnentleerung, Erweiterung der Pupille, Konvulsionen und endlich den Tod. (Cr. **115**. 185—86. [18/7.*].) SACHSSE.

Hans Malfatti, *Zur Kenntnis der Nucleïne.* Vf. hat früher (**92**. I. 91) einen Vers. beschrieben, durch den dargethan wurde, daſs Nucleïnsäure, die nach dem ALTMANN'schen Verf. aus LIEBERMANN'schem Nuclein dargestellt wurde, sich mit Guanin zu einer den natürlich vorkommenden Nucleïnsäuren ähnlichen Verb. vereinigen könne. Die Unters. wurde damals durch verschiedene Umstände unterbrochen, bei ihrer Wiederaufnahme konnte Vf. die damals erhaltene Verb. nicht wieder erhalten. Vf. teilt diesen Miſserfolg mit, damit durch seine frühere Angabe nicht etwa Verwirrung geschaffen werde. (Z. **17**. 8—9. 16/7.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

L. Blum, *Über einen Bleigehalt der Glaswolle.* Vf. traf jüngst eine Pb-haltige Glaswolle an, die sich beim Durchleiten von H_2S schwärzte. Auf diese Beobachtung hin dürfte sich das Filtrieren von Säuren durch Glaswolle kaum empfehlen. (ZA. **31**. 292. Esch a. d. Eltz.) HEFELMANN.

G. Marpmann, *Die Anwendung des Refraktometers.* (Forts. von **92**. I. 83.) 3. *Quantitative Bestimmung des Glycerins in gegorenen Getränken.* Zur Abscheidung des Glycerins in wss. Lsg. verfährt man wie folgt: Man mischt 250 ccm Wein, Bier etc. mit 2—3,0 g trockenem $Ba(OH)_2$, läfst unter häufigem Umrühren 1 Stunde stehen und filtriert 200 ccm in eine 750 ccm-Retorte, aus welcher man das Glycerin mit Dampf, am besten von 0,2 At. Spannung abdestilliert. Die zuerst übergehenden 50 ccm sind glycerinfrei u. werden zur Bestimmung von A. verwendet; die folgenden Destillate werden gesammelt und die Dest. so lange fortgesetzt, bis reines W. übergeht, d. h. wenn ein Tropfen den Brechungsindex 1,3330 zeigt. Das gesammelte Destillat wird gemessen und darin der Brechungsindex bestimmt. Dann wird das Destillat auf dem Dampfbade bis zu ca. 50 ccm eingedampft u. der Brechungsindex zur Kontrolle nochmals bestimmt, eventuell noch auf chemischem Wege mittels $KMnO_4$. Die erreichte Genauigkeit ist leider nur bis auf 0,5%. Vf. giebt eine Tabelle über den Brechungsindex n_D. wss. Glycerinlsgg., bezogen auf W. bei 15° = 1,3330 und D^{15}. (W. = 1,0000). Die Differenzen zwischen D^{15}. sind noch etwas gröfser zwischen zwei verschieden %igen Glycerinlsgg. als die der Brechungsindices, so dafs man letztere wohl füglich entbehren kann.

4. *Quantitative Bestimmung des Albumins in Lösung.* Als Norm bestimmte Vf. zunächst den Brechungsindex verschiedener Eiweifslsgg. aus frischen Hühnereiern. Ein Teil filtriertes Eiweifs vom geschlagenen Hühnereiweifs wurde mit 10 Tln. W. verdünnt, mit einigen Tropfen Essigsäure und so viel A. versetzt, dafs bei weiterem Zusatz keine Trübung mehr entstand. Der mit A. gewaschene Nd. wurde bei 50° im Vakuumexsikkator getrocknet. — Der Brechungsindex des Eiweifses verschiedener Eier ist abhängig vom Gehalt des flüssigen Eiweifses an Albumin und an Salzen, ferner vom Alter, von der Art der Tiere, der Legezeit und dem Futter u. schwankte von 1,3590 bis 1,3600 bei Hühnereiweifs. Vf. bestimmte die Brechungsindices von reinen Albuminlsgg. in 10%ig. Natriumcarbonatlsg. von 1,3345 Brechungsindex und ebenso die Brechungsindices von Caseïnlsgg. in derselben Na_2CO_3-Lsg. — *Zur Bestimmung des Albumins im Harn* fällt man 100 ccm Harn mit 10 ccm einer Lsg. von 50 ccm Acid. acetic. dilut., 15 ccm KSCN, 50 ccm W. Der Nd. wird auf einem Filter gesammelt, in 10 ccm Na_2CO_3-Lsg. von 1,3345 Brechungsindex aufgenommen und die Lsg. refraktometr. geprüft. — Resultate genau, wenn man den Nd. schnell, ohne Verlust, auswäscht und schnell in Na_2CO_3-Lsg. auflöst. Heifs gefällte Ndd. l. sich ungleich schwieriger als kalte.

5. *Anwendung des Refraktometers bei Milchuntersuchungen.* Vf. glaubt, dafs das Refraktometer jetzt als Instrument bei Milchunterss. herangezogen werden könne, nachdem die refraktometrische Bestimmung der Milchsäure, des Milchzuckers, des Albumins und des Caseïns von ihm durchgeführt worden sei. Der Fettgehalt der Milch oder Buttermilch influiert die Lichtbrechung fast gar nicht. — Vorläufig wurden hierbei brauchbare analytische Resultate noch nicht erhalten. (PCH. **33**. 419—24. [1/7.] Leipzig. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Dioscoride Vitali, *Veränderungen am Marsh'schen Apparate.* Der Apparat besteht aus einem Entwickelungsgefäfs mit drei Hälsen, von diesen trägt der eine

ein durch einen Glashahn geschlossenes, zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das zuletzt in eine Lsg. von ammoniakalischem Silbernitrat eintaucht, der zweite ein mit Glashahn versehenes Trichterrohr, der dritte das Entwickelungsrohr, das zunächst an seinem aufsteigenden Teile drei Kugeln trägt, dann sich rechtwinkelig umbiegt und mit einem U-förmigen Chlorcalciumrohre in Verb. steht. Von hier aus tritt das Gas in ein Glasrohr von 50 cm Länge und 4 mm lichter Weite. Dasselbe ist an seinem dem Eintritte des Gases entgegengesetzten Ende ausgezogen, und das ausgezogene Ende hat eine U-förmige Einknickung. In den nicht ausgezogenen Teil des Rohres schiebt man einen Glasstab ein, so dafs das durchstreichende Gas den dünnen ringförmigen Raum zwischen dem Glasstab und der Röhrenwandung passieren mufs. Die Röhre schiebt man in eine eiserne Röhre u. erhitzt sie ihrer ganzen Länge nach auf einem Linienbrenner. Dabei ragt das erwähnte ausgezogene Ende mit der U-förmigen Einknickung aus dem eisernen Umhüllungsrohre und dem Ofen überhaupt heraus, und man kann die U-förmige, nach unten gerichtete Einknickung mit einem Becherglase umgeben und hier durch fliefsendes W. abkühlen. Nachdem das Gas diesen Teil des Rohres passiert hat, tritt es endlich in ein mit etwas Silbernitrat gefülltes Becherglas. Der ringförmige Raum, der durch Einschiebung des Glasstabes hergestellt wird, erlaubt die gleichmäfsige, starke Erhitzung des Glases in dünner Schicht, das oben erwähnte, zweimal rechtwinkelig gebogene Glasrohr, das der erste Hals des Entwickelungsgefäfses trägt, dient dazu, um sich von dem Aufhören der Entwickelung von Arsenwasserstoff zu überzeugen. Man öffnet den Glashahn dieses Rohres und schliefst den Hahn zwischen Entwickelungsrohr und Erhitzungsröhre und läfst das Gas einige Zeit durch die ammoniakalische Silberlsg. streichen, die unverändert bleibt, wenn die Rk. zu Ende ist.

Zur Entwickelung des Gases wendet Vf. nicht H_2SO_4, sondern HCl an. Die Gasentwickelung darf nicht zu stürmisch sein. Vf. wendet auf 25 g Zink 30—35 g verd. HCl an, die durch Vermischen von 5 Teilen HCl D. 1,17 mit 95 Teilen W. hergestellt wird. Die Anwendung von HCl ist die der H_2SO_4 vorzuziehen, weil man auf diese Weise die Bildung von H_2S und damit die zur Bindung desselben nötigen Absorptionsmittel, Kali und Bleizucker umgeht. Die Anwendung von Kali ist absolut zur verurteilen, weil es merkbare Mengen von Arsen fixiert: $2AsH_3 + 2KHO + 2H_2O = 2AsO_2K + 6H_2$. Das Kali ist auch nicht nötig, um etwa Antimonwasserstoff zurückzuhalten, denn wenn man die Extraktion des Arsens aus dem organischen Gemisch nach Selmi durch Umwandlung in Chlorid und Isolierung in dieser Form ausführt, so ist es unmöglich, Antimon zusammen mit Arsen zu finden. Wenn aber auch beide zusammen vorkommen, so ist es immer leicht, sie zu trennen, indem man sie in Sulfide verwandelt und diese mit Ammoniak behandelt, das Arsensulfid allein auflöst. Auch die Anwendung von Bleizucker bei dem Verf. des Vfs. ist unnötig u. sogar schädlich, weil auch diese Substanz geringe Arsenmengen zurückhält.

Das Zink darf natürlich nicht die geringsten Spuren von Arsen enthalten. Die beste Methode zur Reinigung ist die von Selmi angegebene (durch Erhitzung mit Salmiak). Um fast unendlich kleine Mengen von Arsen im Zink nachzuweisen, dient die folgende Methode, die viel empfindlicher ist als die Marsh'sche Probe. Während man mit dieser noch deutliche Ringe mit 0,000 01 g arseniger Säure erhält, kann kann man mit jener noch 0,000 000 01 von dieser Verb. nachweisen. Der Apparat ist sehr einfach und besteht aus einer kleinen Retorte von 150 ccm Inhalt, in die man das zu prüfende Zink mit verd. HCl hinein bringt. Das entweichende Gas wird dann durch $CaCl_2$ getrocknet und mittels einer Kapillarröhre in einige Kubikzentimeter ammoniakalischer Silberlsg. eingeleitet. Ist das Zink rein, so schwärzt sich bei längerer Fortsetzung des Vers. weder die Fl., noch auch das kapillare Ende der eintauchenden Röhre. Das Verf. ist gewissermafsen ein Marsh'sches Verf. auf nassem Wege.

Das im MARSH'schen Apparate angewandte Zink muſs nicht nur arsenfrei, sondern auch frei von allen anderen fremden Metallen sein, da diese Arsen zurückhalten, u. dazu reicht weder das von SELMI angegebene Verf., noch die Dest. aus. Vf. verwandelt daher das Zink in Sulfat und dieses in Carbonat und reduziert durch Glühen mit Kohle. Auch die Salzsäure muſs ganz rein sein und wird am besten durch Einw. von reiner Schwefelsäure auf reines Kochsalz dargestellt. (Or. **15**. 145—56. Mai.) SACHSSE.

Jas. Robson, *Modifikation von Kreusler's Salpetersäureapparat für die Extraktion der in Wasser gelösten Gase.* Die Anwendung des entsprechend modifizierten KREUSLER'schen Apparates bietet vor dem von JACOBSEN vorgeschlagenen Verf. den Vorteil, daſs das Versiegeln des Rohres mit den ausgetriebenen Gasen und das umständliche Überführen der Gase aus dem Sammelrohr in dem Absorptionsapparat vermieden wird. (JSI. **11**. 504—5. Glasgow and Scottisch Section. Glasgow [7/6.*].) BODL.

Rud. Weber, *Über den Einfluſs der Zusammensetzung des Glases der Objektträger und Deckgläschen auf die Haltbarkeit mikroskopischer Objekte III* (vgl. **92**. I. 103). Vf. findet, daſs gute Objektträger und Deckgläschen relativ kalkreich sind u. sein müssen. In schlechten Objektträgern, die stark die Eigenschaft des Beschlagens zeigen, fand er $SiO_2 : CaO : (K_2O, Na_2O)$ wie 8,2 : 1 : 1,74, statt des zu verlangenden 6—7 : 1 : 1,3. In guten englischen Deckgläsern ist das Verhältnis 4,7 : 1 : 0,9, bei anderem Deckglas 6,6 : 1 : 1,1. Hoher Kalkgehalt scheint unbedingt erforderlich. Zur Prüfung dient entweder das Beschlagen in staubfreier Luft oder bei 24stündigem Einwirken von Salzsäureduust. (B. **25**. 2374—77. 25/7. [13/7.] Berlin.) WAGNER.

Frederick Harrison, *Gang zum Nachweis und zur Trennung der häufiger vorkommenden Säuren.* Man erhitzt einen Teil in einem Porzellantiegel; starker Ruſs und Geruch von verbranntem Zucker deutet auf Tartrat oder Citrat, geringe Kohleabscheidung auf ein Oxalat, Acetat oder eine andere organische Säure. 2. Man fügt verd. H_2SO_4 zu; Aufbrausen ohne Geruch: CO_2; rote Dämpfe beim Erwärmen: Nitrat, Geruch von SO_2: Sulfit, Geruch von SO_2 und Abscheidung von S: Thiosulfat, Geruch von H_2S: Sulfid, Geruch von Essig: Acetat, Geruch von bittern Mandeln: Cyanid, Geruch von bittern Mandeln und Abscheidung von Schwefel: Rhodanid. Sind die Salze in W. unl., so kocht man mit Kalilauge und neutralisiert sorgfältig mit HNO_3. Zu einem Teil der neutralisierten kalten Lsg. fügt man:

I. $Ca(NO_3)_2$ im Überschuſs und filtriert. Nd. besteht aus Oxalat, Sulfat, Tartrat, Phosphat, Arseniat, Borat.

II. Man erwärmt das Filtrat, ein Nd. rührt von Citrat her; man filtriert heiſs.

III. Zum Filtrat giebt man $Ba(NO_3)_2$ im Überschuſs; der Nd. besteht aus Chromat (gelb) oder Sulfat (weiſs).

IV. Das Filtrat teilt man in 4 Teile:

1. $AgNO_3$ bewirkt einen weiſsen Nd. von Cyanid, Chlorid, Bromid oder Jodid.

2. Fe_2Cl_6 bewirkt einen roten Nd., der durch HCl verschwindet bei Ggw. von Acetat, einen schwarzen bei Tannat oder Gallat, einen blauen bei Ferrocyanid.

3. $FeSO_4$ giebt einen blauen Nd. mit Ferricyanid.

4. Wird zur Prüfung auf Cyanid mit SCHEELE's Reagens aufbewahrt.

Zum Nd. I fügt man Essigsäure, schüttelt und filtriert (Filtrat A); unl. Oxalat und Sulfat. Man wäscht den Nd. mit etwas k. W., behandelt mit HCl, filtriert und neutralisiert mit NH_3; ein weiſser Nd. ist Oxalat. Das in Salzsäure unl. behandelt man mit W. und fügt zum Filtrat HCl; ein in HNO_3 unl. Nd. ist Sulfat. Filtrat A neutralisiert man mit NH_3, wäscht den Nd. mit k. W., schüttelt ihn mit k. Kalilauge, filtriert und erwärmt das Filtrat. Ein weiſser Nd. ist Tartrat. Ein von der Behandlung mit Kalilauge übrig bleibender Nd. wird in 2 Teile geteilt: a. Man löst in HNO_3 fügt Ammoniummolybdat hinzu und erwärmt. Ein gelber Nd. rührt von

Phosphat und Arseniat her. Man giebt zu der ursprünglichen neutralen Lsg. $AgNO_3$; ein roter Nd. rührt von Arseniat, ein gelber von Phosphat her. b. Man löst in verd. HCl und prüft mit Curcumapapier auf Borsäure.

Ist der Nd. III gelb, so ist Chromat zugegen; man kocht mit HCl, ein unl. weifser Nd. ist Sulfat. Den Nd. IV behandelt man mit NH_3, filtriert und neutralisiert mit HNO_3; ein weifser Nd. ist Cyanid oder Chlorid. Hat 4 die Cyanidreaktion gegeben, so kocht man den Nd. mit HNO_3; das unl. bleibende ist Chlorid. Der in NH_3 unl. Nd. von Bromid oder Jodid wird mit Stärke und Chlorwasser auf Brom und Jod geprüft. Bei Blaufärbung giebt man einen Überschufs von Chlorwasser hinzu und schüttelt mit Chlf.; Orangefärbung zeigt an, dafs neben Brom Jod zugegen ist. (ChN. **66**. 27. 15/7.) BODLÄNDER.

L. Blum, *Absorptionsapparat zur Bestimmung des Schwefels im Eisen.* Zur Absorption des H_2S bedient sich Vf. eines Apparates, der aus zwei Teilen besteht (Fig. 49). Eine Kugelröhre *A* ist unterhalb der Kugel bei *l* in die Kugel *B* eingeschliffen. Diese läuft in eine cylindrische Verlängerung *c* mit Fufs aus. *A* und *B* haben ein Volum von 200 ccm, *c* von ca. 50 ccm bei einer Höhe von 20 cm. Nachdem der Apparat mit ammoniakalischer H_2O_2-Lsg. oder Brom-HCl durch Eingiefsen bei *i* beschickt ist, wird er mittels eines zweimal rechtwinklig gebogenen Rohres mit dem Entwicklungskolben verbunden. Die Gase streichen durch die in *c* befindliche hohe Schicht des Oxydationsmittels u. werden bei *m* mittels eines angefügten Glasrohres abgeleitet. Die Einschaltung eines Waschkölbchens ist überflüssig. Erwärmt sich der Absorptionsapparat, so stellt man ihn in ein hohes, mit W. gefülltes Becherglas. Die Absorption ist vollständig, ein Zurücksteigen der Fl. ausgeschlossen.

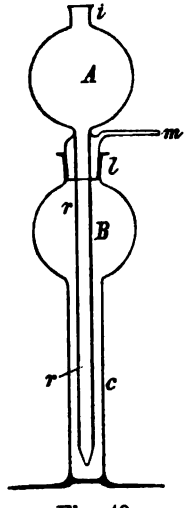


Fig. 49.

Um nicht die Bromsalzsäure nach der Absorption des H_2S eindampfen zu müssen, giebt Vf. den Inhalt der Vorlage in einen 400 ccm-Erlenmeyerkolben, setzt etwas reines Filtrierpapier ($^1/_4$ eines 9 cm-Filters) hinzu, stumpft den gröfsten Teil der Säure mit NH_3 ab, fällt mit $BaCl_2$ wie gewöhnlich, dampft auf das halbe Volum ein und filtriert durch ein doppeltes Filter. $BaSO_4$ läuft unter diesen Umständen nie durch, denn es wird von den fein zerteilten Papierfäserchen gut zurückgehalten. Bei Anwendung von H_2O_2 wird mit Brom-HCl etwas angesäuert, sonst ebenso verfahren. — (Jüngst wurde für den gleichen Zweck zerfaserter Asbest vorgeschlagen. D. Rf.) (ZA. **31**. 291—92. Esch a. d. Eltz.) HEFELM.

Abram T. Eastwick, *Die Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl.* Den beim Lösen der Feilspäne in HCl entwickelten H_2S fängt man in ammoniakalischer Chlorkadmiumlsg. auf, leitet aber das Gas vorher durch ein kleines leeres Gefäfs, in welchem sich die Hauptmenge der übergegangenen HCl kondensiert. Das Schwefelkadmium mifst man mit titrierter Jodlsg. Zu berücksichtigen ist, dafs ein Teil des Schwefels vom Eisen sich der Verflüchtigung entzieht und im kohligen Rückstand der Auflösung zurückbleibt. (JACh. **6**. 245—47.) BODLÄNDER.

L. M. Norton, *Notiz über die Bestimmung des Chlors in elektrolysierten Lösungen.* Bei den Verss. zur Gewinnung von Chlor, Hypochloriten und Chloraten auf elektrolytischem Wege erhält man Lsgg., welche das Chlor nebeneinander als Chlorid, Hypochlorit und Chlorat enthalten. Um die Menge jeder der drei Verbindungsformen

festzustellen, reduziert man in einem Teil der zu untersuchenden Lsg. durch Kochen mit SO_2 das Chlorat und Hypochlorit zu Chlorid und ermittelt den *Gesamtgehalt an Chlor* durch Titration nach der VOLHARD'schen Methode. Einen anderen Teil der ursprünglichen Lsg. titriert man mit arseniger Säure und erfährt dadurch die Menge des *Hypochlorits*. Darauf bestimmt man in derselben Lsg. durch Titration mit Silbernitrat die Summe des ursprünglich vorhandenen und des durch die Reduktion des Hypochlorits entstandenen Chlorids; die Differenz dieser Zahl gegen das Chlor des Hypochlorits ergiebt die Menge des *Chlorids*, und die Differenz gegen die Gesamtmenge des Chlors ergiebt den Betrag des als *Chlorat* vorhanden gewesenen Chlors. — Um die Menge des bei der Elektrolyse einer Chlornatriumlsg. entwickelten Chlors zu bestimmen, leitet man dasselbe in eine Natronlauge von bekanntem Chlorgehalt, erhitzt die Lsg. mit SO_2 und bestimmt den Gesamtchlorgehalt durch Titration nach VOLHARD, woraus sich nach Abzug des in der angewandten Lauge enthaltenen Chlors die Menge des entwickelten Chlors ergiebt. (Technology Quarterly. Dez. 1891; JACh. **6**. 274—77.) BODLÄNDER.

Glaser, *Über die eudiometrische Bestimmung der Salpetersäure.* Ausgehend von der bekannten Rk., nach der sich HJ und N_2O_3 in J, NO und H_2O umsetzen, hat Vf. bei der Bestimmung von N_2O_5 durch Überführen desselben in NO als Absperrungsflüssigkeit 1%ige KJ-Lsg. angewendet. Eine partielle Oxydation von NO zu N_2O_3 wird dabei völlig vermieden. Es ist hierbei nicht nötig, das NO über einer von Luft durch Auskochen befreiten Fl. aufzufangen. — Das Verfahren liefert im allgemeinen etwas höhere Werte als das von SCHLÖSING, der bekanntlich den Fehler der Oxydation von NO zu N_2O_3 dadurch eliminiert, daſs er das Volum des NO mit einem annähernd gleich groſsen Volum desselben Gases vergleicht, das aus KNO_2-Lsg. von bekanntem Gehalt unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen entwickelt wird. Na_2CO_3 stört die Methode nicht, wenn man das Gas mit etwas NaOH schüttelt. (Leider hat Vf. sein Verf. nicht mit dem scharfen Verf. von ULSCH verglichen, das jetzt wohl als das Normalverf. anzusehen ist. D. Ref.) (ZA. **31**. 285 bis 288. Rufach. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

M. Rothberg und **W. A. Auchinvole**, *Notiz über die Bestimmung des Phosphors durch Neutralisation des „gelben Niederschlages."* Die zuerst von HUNDESHAGEN (**89**. I. 619) vorgeschlagene Methode haben die Vff. geprüft und dabei mit einigen Abänderungen die Vorschriften von MANBY (**92**. II. 267) befolgt. Der gelbe Nd. wurde nur mit KNO_3-Lsg. gewaschen und direkt ohne vorgängige Auflösung u. erneute Fällung titriert. Die gewichtsanalytisch kontrollierten Ergebnisse waren befriedigend. Die Vff. sind mit Unterss. über die Rk. zwischen Natronlauge und dem gelben Nd. beschäftigt. (JACh. **6**. 243—45.) BODLÄNDER.

K. P. Mac Elroy u. **W. D. Bigelow**, *Notiz über einen qualitativen Nachweis von Strontium in Gegenwart von Calcium.* Löst man das Gemisch der Carbonate von Calcium und Strontium in HCl, dampft zur Trockne ein, nimmt mit einem Gemisch von gleichen Volumen Aceton, und W. auf und versetzt diese mit einer Lsg. von Kaliumchromat in 50%igem Aceton so entsteht bei Ggw. von Strontium sogleich ein pulveriger Nd. von wasserfreiem Strontiumchromat, der sich gut filtrieren läſst. Läſst man vor der Filtration 10 Minuten stehen, so enthält das Filtrat kein Strontium. Calcium fällt nicht mit; erst nach einigen Stunden bilden sich Krystalle von Calciumchromat. — Die Vff. sind damit beschäftigt, die Anwendbarkeit der Rk für die quantitative Trennung von Strontium und Calcium zu benutzen. Zu der Arbeit von FRESENIUS und RUPPERT (**92**. I. 716) bemerken die Vff., daſs sie die Rk. bei Ggw. von Acetyl- oder Methylalkohol gleichfalls geprüft und gefunden haben, daſs die Trennung dann nicht so vollständig ist wie in einer Lsg. in Aceton. (Washington. Chem. Soc. [12/5.*]; JACh. **6**. 266.) BODLÄNDER.

H. Schjerning, *Methode zur Bestimmung von Kalk und Magnesia, vorzüglich in Schiefsbaumwolle.* Seit dem Jahre 1887 mischt man Schiefsbaumwolle mit MgO statt mit CaO, um die Neutralisationsfähigkeit gegen Säure zu vergröfsern, ohne doch die Asche zu vermehren. Zur Bestimmung von Kalk und Magnesia verfährt man wie folgt: 3—5 g Schiefsbaumwolle werden in einem grofsen Tiegel mit einem Gemisch gleicher Teile Ä. und Alkohol, das mit Paraffin gesättigt, filtriert und mit einem viertel Volum W. versetzt worden ist, durchfeuchtet. Darauf giebt man einige Stücke festen Paraffins in den Tiegel u. zündet die Dämpfe in dem schräg gelegten Tiegel an. Ist ein Teil der Kohle von dem kohlehaltigen Rest weggebrannt, so zerreibt man letzteren im Tiegel selbst mit einem Glasstab, setzt den Deckel auf und glüht $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde über dem Gebläse. Die Asche wird gewogen, darauf mit W. befeuchtet, in eine Porzellanschale gebracht und mit überschüssiger $^1/_{10}$N.-HCl auf 90° erhitzt. Die Fl. wird abgekühlt, etwas NH_4Cl u. Lackmustinktur zugesetzt und dann mit $^1/_{10}$N.-KOH deutlich alkalisch gemacht. Die gefällten Hydrate und die nicht aufgel. Oxyde werden abfiltriert, geglüht und gewogen. Der Glührückstand giebt die Verunreinigungen: Fe_2O_3, Al_2O_3 u. SiO_2. Zu dem Filtrat giebt man wieder etwas Lackmustinktur u. titriert die überschüssige KOH mit $^1/_{10}$N.-HCl zurück. Die Berechnung geschieht nach den Formeln:

$$\text{I. } x = (A.\ 0{,}0028 - [B - C]) \,.\, 2 \,.\, 5,$$

worin x = % MgO, A die Zahl der ccm $^1/_{10}$N.-HCl bedeutet, welche zu 100 g Schiefswolle verbraucht werden; B bedeutet die Asche, C die Unreinigkeiten in %.

$$\text{II. } y = [(B - C) - A \,.\, 0{,}002] \,.\, 3{,}5,$$

worin y = % CaO. 7 Schiefswollen ergaben im Mittel: 2,3% Asche, 1,13% MgO, 0,8% Ca; 0,38% Verunreinigungen und 1,18% Verunreinigungen + CaO. — Das Verfahren eignet sich auch für andere Körper, bei denen die Säuren durch Glühen ausgetrieben werden können. (ZA. **31**. 283—85. [Eebr.] Kopenhagen.) HEFELM.

John Clark, *Neue Methoden zur Bestimmung von Chrom in Ferrochrom und Stahl.* Zur Überführung von Chromoxyd in Chromat eignet sich, wie der Vf. 1871 angab, am besten das Schmelzen des Erzes mit einem Gemisch von Magnesia und Ätznatron. Wenn man diese Methode für die Analyse von *Ferrochrom* anwenden will, ist es notwendig, dasselbe erst zu oxydieren, und dies geschieht am besten bei schwacher Erhitzung des gepulverten Ferrochroms mit 5 g des aus 2 Teilen frisch geglühter Magnesia und 3 Teilen fein gepulverten Ätznatrons hergestellten Gemisches in einem Platintiegel durch eine kleine Flamme, die kaum den Boden des Tiegels berührt. Es beginnt sofort unter Aufglühen der M. die Oxydation. Nach einer halben Stunde steigert man die Hitze auf helle Rotglut und erhält sie dabei $^1/_2$ Stde. Dann nimmt man mit W. auf, filtriert, behandelt den Rückstand auf gleiche Weise mit der doppelten Menge des Magnesiagemisches, filtriert wieder und wiederholt den Prozefs noch zweimal. In den vereinigten Filtraten wird das Mangan durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd als MnO_2 gefällt, dann wird gekocht, um den Überschufs von H_2O_2 zu zerstören, filtriert, mit H_2SO_4 angesäuert, mit gemessener Ferrosulfatlsg. die Chromsäure reduziert und der Überschufs von Ferrosulfat durch Kaliumpyrochromat zurückgemessen. Man kann statt des Magnesiagemisches auch ein Gemisch aus gleichen Teilen gebranntem Kalk und Ätznatron anwenden, thut aber dann gut, den Kalk vor der Filtration durch Zusatz von Natriumdicarbonat zu entfernen. Die Oxydation des Ferrochroms, die beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom nur schwierig von statten geht, gelingt leicht beim Erhitzen mit Kalkhydrat, wobei das Chrom in Cr_2O_3 übergeführt wird; da Nickel und Platin dabei angegriffen werden, ist es besser, die Oxydation im Porzellantiegel vorzunehmen. Das Chromoxyd, welches noch etwas metallisches Chrom enthält, führt man darauf mit dem Magnesia-

gemisch in Chromat über und behandelt den unl. Rückstand noch dreimal mit dem Magnesiagemisch. — Die Aufschließung des Ferrochroms gelingt auch gut durch Erhitzung desselben in einem Verbrennungsrohr in einem Strome von S- oder von CS_2-Dampf. Drei Aufschließungen des aus Cr_2S_3 und FeS bestehenden Produktes mit dem Magnesiagemisch genügen zur vollständigen Überführung des Chroms in Chromat.

Auch für die Analyse von chromhaltigem Stahl empfiehlt es sich, denselben durch Behandlung nach einer der oben beschriebenen Methoden am besten durch Erhitzung im CS_2-Strome vor der Überführung in Chromat aufzuschließen. Es genügen dann zwei auf einander folgende Erhitzungen mit dem Magnesiagemisch, um alles Chrom in Chromat überzuführen. — Das für die Kontrollanalysen verwandte Ferrochrom enthielt 59% Chrom, der Stahl 1,75%. (JSI. **11**. 501—4. Glasgow and Scottish Section. Glasgow [7/6.*].) BODLÄNDER.

Huppert, *Die Bestimmung kleiner Mengen Eisen nach Hamburger.* Bei dem Verf. von HAMBURGER wird zur Reduktion des Eisenoxyds schweflige Säure angewandt, die vor dem sonst üblichen Zink den Vorteil hat, daſs sie von anderen, das Chamäleon reduzierenden Substanzen ganz frei ist. Wenn es also möglich ist, den Überschuſs an schwefliger Säure wieder vollständig aus der Versuchsflüssigkeit zu entfernen, und somit eine Reduktion des Permanganats durch die schweflige Säure zu vermeiden, so wäre an dem Verf. HAMBURGER's nichts auszusetzen. Auf Grund eigener Verss. hat nun JACOBY die Möglichkeit, daſs die SO_2 aus der Versuchsflüssigkeit vollständig ausgetrieben werden könne, bestritten, und sogar die Größe des dadurch entstehenden Fehlers angegeben. Wie Vf. dagegen bemerkt, bleibt aber doch nur so lange SO_2 in der Fl., als zum Einfügen der Gasleitungsrohre in das Siedegefäſs Kork oder Kautschuk benutzt wird. Versieht man dagegen den Apparat mit eingeschliffenen Rohren, so tritt der Fehler nicht ein. Es wird bei Verwendung von Kork oder Kautschuk SO_2 von diesen Dichtungsmitteln aufgenommen und von dem entwickelten Wasserdampfe wieder in die Fl. zurückgespült. Verfährt man genau nach HAMBURGER's Vorschrift, der Kolben mit eingeschliffenen Gasleitungsrohren angewandt hat, so fallen die Eisenbestimmungen sehr genau aus. Das einzige, was Vf. der Beschreibung des HAMBURGER'schen Verf. etwa hinzuzufügen hätte, ist der Rat, die Versuchsflüssigkeit auf ein recht kleines Volum einzukochen. Dann ist die SO_2 sicher ausgetrieben, und das vorgelegte Permanganat entfärbt sich nicht mehr. Vf. kann das HAMBURGER'sche Verf. nur angelegentlich empfehlen. (Z. **17**. 87—90. 16/7.) SACHSSE.

Laurent Lafay, *Nachweis von Nickel in Gegenwart von Kobalt.* Vf. benutzt hierzu die Eigenschaft des Co, durch eine konz. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ bei Ggw. eines Überschusses von NH_3 gefällt zu werden, während Ni in Lsg. verbleibt. Versetzt man die Lsg. nach Ausfällen des CO mit starker (30%iger) Kaliumcarbonatlsg., so fällt das Nickel als grünlicher Niederschlag. Der Kobaltniederschlag ist in Kaliumcarbonatlsg. l. (JPCh. [5.] **26**. 67—68. 15/7.) PROSKAUER.

Cabell Whitehead, *Verbesserte Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Gold und Silber in unedlen Metallen.* Man wägt, je nach dem Gehalte an Edelmetall, 1—4 g Rohkupfer in ein 500 ccm-Becherglas und setzt nach u. nach die genügende Menge HNO_3 zu bis zur völligen Lsg. Nach Verjagung aller N_2O_3 verdünnt man mit W. und fügt 50 g Pb-Acetat hinzu, rührt um, setzt nach erfolgter Lsg. 1 ccm verd. H_2SO_4 hinzu und läſst $PbSO_4$ absitzen. Man filtriert nun in 1 l-Kolben und füllt bis zur Marke auf. Auf dem Filter befindet sich alles Au, das durch $PbSO_4$ zusammengeballt u. niedergerissen worden ist. Das Filter samt Nd. wird getrocknet, verbrannt und $PbSO_4$ auf trockenem Wege mit Pb abgetrieben. Das Au, das eine Spur Ag enthalten kann, wird gewogen. Der Ag-Gehalt des Au wird wie üblich

dokimastisch ermittelt. — Das Filtrat teilt man zur Ag-Bestimmung in zwei gleiche Teile und giebt zu jedem konz. NaBr-Lsg. unter stetigem Umrühren, so lange als noch eine Fällung erfolgt. Die Ndd. setzen sich schnell ab, filtrieren und waschen sich sehr gut mit k. W. Etwas von dem gefällten $PbBr_2$ wird durch das Waschwasser ausgezogen, AgBr dagegen nur in unwägbarer Menge gel. Der getrocknete $PbBr_2$- und AgBr-Nd. läfst sich quantitativ vom Filter ablösen, so dafs dieses nicht verbrannt zu werden braucht. Die Bromide werden nun mit der dreifachen Menge Na_2CO_3 und etwas Reduktionsmittel gemischt, in einen kleinen Tiegel gebracht, mit etwas $Na_2B_4O_7$ bedeckt und in der Muffel nieder geschm. Das Pb wird dann auf trocknem Wege abgetrieben und das Ag frei von Cu erhalten. — Resultate sehr befriedigend. (PTr. Juni; Sep. v. Vf.) HEFELMANN.

Chiappe, *Nachweis von gelben Farbstoffen in Nahrungsmitteln.* Unter den verschiedenen künstlichen gelben Farbstoffen, die zu Verfälschungen von Zuckerwaren, Butter und Käse angewandt werden, ist das gewöhnlichste das Natriumsalz des Dinitro-α-naphtols (Martiusgelb) und ferner für verschiedene Zwecke Chrysoidin, Naphtolgelb, Tropaeolin, Citronin etc. Das beste Mittel zur Extraktion dieser Farbstoffe ist längere Digestion der Gegenstände mit gewöhnlichem Alkohol. Die alkoh. Lsg. wird nicht zur Trockne, sondern nur ungefähr auf die Hälfte ihres Volum eingedampft, dann setzt man etwas W. und einige Tropfen HCl zu und färbt Wolle damit. Mit dieser gefärbten Wolle kann man direkt auf Tropaeolin, Azoflavin, Citronin u. a. prüfen, aber für Martiusgelb, Naphtolgelb und auch Chrysoidin bleiben die Rkk. auf der gefärbten Wolle etwas zweifelhaft, und es ist dann besser, die Wolle mit sd. ammoniakalischen W. zu behandeln, das den Farbstoff auflöst. Die ammoniakalische Lsg. wird zum Verjagen des Ammoniaks eingedampft, mit etwas HCl angesäuert und mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Derselbe l. das Martiusgelb, während er Naphtolgelb und Chrysoidin ungelöst läfst. Die Schwefelkohlenstofflsg. dampft man zur Trockne und behandelt den Rückstand mit ein oder zwei Tropfen einer 30%igen Natronlauge, wobei die M. orangegelb wird, wenn Martiusgelb vorhanden ist. Das Chrysoidin zeigt sich schon an der blutroten Färbung, die die gelbe Fl. annimmt, wenn man sie mit HCl sauer gemacht hat, und an der goldgelben Färbung, die darauf gegossenes Chlf. annimmt, während dasselbe mit Naphtolgelb farblos bleibt. Um beide Farbstoffe zu identifizieren, ist es übrigens am besten, das von POSSETTO angegebene Verf. zu benutzen. Setzt man nämlich zu einem Gemische von Chrysoidin und Naphtolgelb in wss., mit HCl angesäuerter Lsg. einige Kubikzentimeter Amylalkohol zu und schüttelt um, so scheidet sich der Amylalkohol nach kurzer Zeit intensiv orangerot gefärbt auf der Oberfläche ab und läfst die wss. Schicht fast farblos. Setzt man dann überschüssiges Ammoniak zu, so färbt sich die wss. Schicht intensiv citronengelb, und der Amylalkohol entfärbt sich, wenn Naphtolgelb da ist, während er bei Anwesenheit von Chrysoidin seine Farbe behält, und das Wasser farblos bleibt.

Man kann auch das Martiusgelb erkennen, wenn man seine alkoh. Lsg. mit HCl oder H_2SO_4 ansäuert und dann dest. Bei allen anderen gelben Farbstoffen geht der A. ungefärbt über, während er bei Martiusgelb gefärbt übergeht. (Or. **15**. 156—59. Mai.) SACHSSE.

G. Hoppe-Seyler, *Eine Reaktion zum Nachweis von Zucker im Harn auf Indigobildung beruhend.* Nach den Unterss. von A. BAEYER über die künstliche Bildung des Indigos entsteht aus o-Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit Alkalien und reduzierenden Substanzen, wie Traubenzucker, Indigo. Im Anschlufs an eine frühere Arbeit über die Umsetzung dieser Säure im Organismus in Indoxylverbb. hat Vf. diese Rk. auch manchmal zum Nachweise reduzierender Körper angewendet. In letzter Zeit hat er aber eine Anwendungsweise dieser Rk. für diesen Zweck ge-

funden, die vielleicht von praktischem Werte sein dürfte. Vf. hat zunächst eine 0,5%ige Lsg. der Säure in Natronlauge gemacht und gefunden, daſs dieselbe gut haltbar ist. Die rotbraune Fl. zeigt, nachdem sie 4 Monate gestanden, noch dieselbe Beschaffenheit wie gleich nach der Bereitung. Es wurde so viel Natronlauge verwendet, daſs die Säure sich ganz gelöst hatte (für 5,76 g 100 ccm Natronlauge von 10%), dann mit Wasser aufgefüllt. Beim Kochen mit zuckerhaltigen Fll. giebt das Reagens durch Indigobildung Blaufärbung. Die Rk. läſst sich mit ganz geringen Mengen von Harn ausführen und wird durch den Eiweiſsgehalt des Harns kaum beeinträchtigt. Zur Titration ist die Rk. nicht brauchbar. Dagegen giebt die Stärke der Färbung bei Anwendung gleicher Mengen ein Maſs, ob viel oder wenig Zucker vorhanden ist. In der Praxis wäre die Rk. wohl am besten so anzuwenden: 5 ccm des Reagens werden mit etwa 10 Tropfen des zu untersuchenden Harn versetzt und etwa $^1/_4$ Minute gekocht. Wird die Lsg. dunkelblau, so sind reduzierende Substanzen mindestens = 0,5% Zucker vorhanden. Normaler Harn giebt erst bei Zusatz von mindestens 1 ccm Grünfärbung, eine deutliche Blaufärbung ist auch bei gröſseren Mengen gewöhnlich nicht zu erzielen. (Z. **17**. 83—86. 16/7.) SACHSSE.

Marco T. Lecco, *Zur Glycerinbestimmung im süſsen Weine.* Das **92**. I. 882 beschriebene Verf. liefert, wenn, wie bei nicht süſsen Weinen nur 0,1 g Kalkhydrat verwendet werden, zuckerhaltiges Glycerin. Das Glycerin wird aber auch bei süſsen Weinen zuckerfrei erhalten, wenn 1 g Kalkhydrat zugesetzt wird. (B. **25**. 2074—75. 11/7. [14/6.] Belgrad. Serb. Staatslabor.) WAGNER.

A. Sendele, *Die chemische Analyse des Honigs nach Hänle's Methode.* Vf. ist nach Unters. von über 100 Honigproben zu der Überzeugung gelangt, daſs HÄNLE's dialytische Methode der Honigunters. allein zutreffende Resultate liefert. Blütenhonige drehen bekanntlich stark nach links, Koniferenhonige durchschnittlich ebenso stark nach rechts. Beide verhalten sich nach wenigstünd. Dialyse im HÄNLE'schen Apparate optisch völlig inaktiv, wenn reine Naturhonige vorliegen. Sind die Honige dagegen mit fremden Zuckerarten gefälscht, so zeigen Blüten- wie Tannenhonige nach der Dialyse noch eine entsprechende Rechtsdrehung. Nach den Erfahrungen Vfs. können dextrinhaltige Honige (z. B. Blattlaushonige) echt sein u. verhalten sich vor der Dialyse wie mit Sirup oder Rohrzucker gefälschte Blütenhonige; solche echten Honige verhalten sich aber nach längerer Dialyse ebenso optisch inaktiv wie die dextrinfreien echten Blütenhonige. Vf. war im stande, die Verfälschung echter Blütenhonige durch Glykose oder Saccharose nach HÄNLE's Methode bis auf 1—2% genau nachzuweisen. Um die anderen Untersuchungsverfahren kritisch zu prüfen, sandte Vf. einen mit 25% Glykose verfälschten Blütenhonig an C. AMTHOR, G. RUPP, M. BARTH, J. NESSLER u. O HÄNLE zur Analyse ein. HÄNLE ermittelte, wie Vf., 23% Glykosegehalt. AMTHOR erklärte das Gemisch für einen rechtsdrehenden, dextrinhaltigen Naturhonig, NESSLER hielt den Honig für höchstwahrscheinlich verfälscht, BARTH erachtete den Honig als einen geläuterten Koniferenhonig, und RUPP endlich enthielt sich jeder Mitteilung. — In einer Nachschrift sucht Vf. noch die Einwände MANSFELD's und EUG. DIETERICH's gegen die HÄNLE'sche Methode zu entkräften. DIETERICH hatte gefunden, daſs alle von ihm untersuchten Honige nach der Dialyse nach rechts drehten. Vf. führt diese Beobachtung auf eine unvollständige Dialyse zurück. Die zu untersuchende Honiglsg. soll kaum 1 mm tief auf der Membrane liegen, und der Wasserstrom so stark sein, daſs die Osmose vollständig ist. Stand die Schicht der Honiglsg. 4 cm hoch, so polarisierte ein Schwarzwaldhonig noch nach 20 Stunden +14°, während derselbe Honig bei einer 1 mm tiefen Schicht schon nach 5 Stunden optisch inaktiv war. Es kommt also bei dem dialytischen Verf. auf die genaue Einhaltung aller Versuchsbedingungen an. (Bezugsquelle für den von HÄNLE benutzten Dialysator KRUYSSE's: JAKOB KAIL in Straſsburg.) Entgegen

der MANSFELD'schen Behauptung zeigt Vf. endlich an einigen Beispielen, daſs das Verf. den Nachweis von weniger als 10% Traubenzucker im Honig gestattet. (ZNH. **6**. 271—79. Heidelberg.) HEFELMANN.

W. Thörner, *Verfahren zur schnellen und exakten Fettbestimmung in Milch und Milchprodukten.* Das vom Vf. schon früher (**91**. II. 770) veröffentlichte Verf., beruhend auf Verseifung des Butterfettes durch Kochen mit alkoh. Kalilauge und Bestimmung der Menge der durch Säure abgeschiedenen Butterfettsäuren mittels Zentrifuge soll zur polizeilichen Kontrolle des Milchhandels bestimmt sein und wird ausführlich beschrieben. 10 ccm Milch (genau bei annähernd 15° C. gemessen) werden in die Zentrifugenröhrchen ganz bestimmter Form gebracht, mit 1,5 ccm einer alkoh. Kalilsg. (160 g KHO im l) oder mit 1 ccm wss. KHO-Lsg. (50%iger) versetzt, innig gemischt und 2 Minuten in ein sd. Wasserbad gesetzt. Die Röhrchen werden während des Verseifens mit Gummistopfen verschlossen, die mit Kapillarrohr, Schlauch u. Quetschhahn armiert sind. Man läſst dann 1 ccm der Säurelsg. (s. unten) aus einem Tropftrichter in den verjüngten Teil des Röhrchens flieſsen, erhitzt wieder mit aufgesetztem Stopfen, zentrifugiert 1—4 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 2000 Umdrehungen pro Minute und bringt das Röhrchen, um die abgeschiedenen Fettsäuren abzulesen, auf 100° C.

Die ganze Operation dauert 20—25 Minuten, man darf die Röhrchen nicht länger als 3 Minuten zur Verseifung im Dampfbade belassen. Man kommt ferner auch ohne Zentrifuge zum Ziele, sobald man Zentrifugierröhrchen, wie beschrieben, aber mit etwa auf 50 ccm Inhalt vergröſsertem oberen Trichteransatz anwendet. Nach dem Zusatze der Säure und der Bimsteinstückchen wird die Fl. in diesen Röhrchen etwa 8 Minuten lang auf dem Sandbade oder auch auf freier Flamme bis zum K. erhitzt und hierauf, nachdem man mittels Ä. die im oberen Ansatz des Röhrchens hängen gebliebenen Fettteilchen herabgespült hat, zur endgiltigen Fettabscheidung ins Dampfbad gestellt. Nach 30 Minuten ist unter häufigerem Drehen die Fettsäureabscheidung vollendet. Als Säure zur Abscheidung nimmt man eine 98—99%ige Essigsäure oder konz. H_2SO_4 oder auch Gemische von Essig- oder Salz- oder Schwefelsäure mit Milchsäure. Die konz. H_2SO_4 eignet sich zur Bestimmung sehr geringer Fettmengen (z. B. in zentrifugierter Milch).

Zur Fettbestimmung in sauer gewordener Milch ist es zweckmäſsig, zur Verseifung $^1/_2$ ccm Alkalilsg. mehr zu verwenden. Rahm verd. man zunächst mit dem 2—3fachen Vol. W. und verfährt, wie bei Milch. Liegt Buttermilch vor, so muſs man die essigsaure Lsg. länger erhitzen, da der Käsestoff hier sich etwas schwerer l.

Im Vergleich mit dem Laktokritverf. hat die Methode folgende Vorzüge: Man verwendet ein gröſseres Quantum Milch etc., u. es wird demgemäſs auch eine sicherer ablesbare Menge Butterfett abgeschieden. Man arbeitet ferner mit dem nämlichen Zentrifugierröhrchen und vermeidet ein Umfüllen der h. Fl. und das Auftreten saurer Dämpfe. Die Abgrenzung der Fettschicht ist eine scharfe und leicht erkennbare, die Zentrifugierdauer nur eine kurze. Die Zentrifugierröhrchen können nach der Bestimmung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden, um nach dem Erwärmen auf 100° stets wieder den gleichen Fettgehalt zu ergeben, eine Thatsache, die nicht selten von gröſstem Nutzen sein kann.

Über die Brauchbarkeit der Methode liegen bereits (wie die MolkZ. 1892. Nr. 13 berichtet) seitens KRÜGER und SCHWARZ Erfahrungen vor; dieselben fanden mit dem *„Milchwertmesser“* des Vfs. Werte, welche im Durchschnitt um +0,021% von denjenigen des SOXHLET'schen Verf. abwichen. (MolkZ. 1892. Nr. 1; VNa. **7**. 13—17.) PROSKAUER.

Hittcher, *Zur Ausführung des Laktokritverfahrens mit der neuen Milchsäuremischung.* Um die beim Kochen der Laktokritproben mit dem bisherigen Säurege-

misch stattfindende Entw. lästiger Gase zu vermeiden und das Verf. auch für Magermilch verwendbar zu machen, soll man ein Gemenge von 100 Volumteilen Milchsäure und 5—8 Volumteilen HCl verwenden. Das Bergedorfer Eisenwerk hat für dieses Säuregemisch neue Röhrchen konstruiert, an denen die Gewichtsprozente Milchfett abgelesen werden können. Man füllt 10 ccm des Gemisches in die Kochcylinder ein und stellt sie 2—3 Minuten in sd. W., sodann fügt man 10 ccm Milch hinzu, kocht noch 15 Minuten, erwärmt die Zentrifugenscheibe auf 70° und zentrifugiert 5 Min., bei Magermilch 8 Minuten. (MolkZ. 1892. 10; VNa. **7**. 19.) PROSKAUER.

Fleischmann, *Welche Art der Fettbestimmung in Milch ist wegen Zuverlässigkeit, Bequemlichkeit und Billigkeit die empfehlenswerteste?* Nach Vf. übertrifft das „verbesserte Laktokritverf." alle übrigen Methoden der Bestimmung des Milchfettes an Leistungsfähigkeit, indem es leichter und einfacher auszuführen ist und an Zuverlässigkeit und Genauigkeit allen Anforderungen entspricht. Die Kosten des Laktokritverf. sind nicht gröfser, als die Anwendung des aräometrischen Verf., sobald wöchentlich in mindestens 30 Proben die Fettbestimmung einfach oder in mindestens 15 Proben doppelt ausgeführt wird. (MolkZ. 1892. 4; VNa. **7**. 20.) PROSKAUER.

H. W. Wiley, *Butterfälschung.* Das als *„Gilt-Edge-Butter-Compound"* verkaufte Präparat dient dazu, mit Butter unter Milchzusatz vermischt zu werden. Das hierbei entstehende Erzeugnis ähnelt der reinen Butter im Ansehen und ist nur beträchtlich weicher, wie diese. Die Analyse der mit dem Präparat verarbeiteten Butter ergab 15,92% W., 80,53% Butterfett, 0,38% Asche u. 3,17% Käsestoff, u. nach Vermischen mit obigem Präparat: 49,55% W., 45,45% Fett, 1,34% Asche und 3,66% Caseïn. Das Präparat selbst enthielt: 70,48% Na_2SO_4 und 29,52% Pepsin. Die Fermente Pepsin, Pankreatin und Trypsin liefern Emulsionen, welche Butter befähigen, ein gleiches Gewicht Milch in sich aufzunehmen, ohne dafs ihr Ansehen dadurch wesentlich verändert wird. Auch Lab wirkt in derselben Weise. Das Gilt-Edge-Butter-Compound war etwas rosa gefärbt, um über seine wahre Natur zu täuschen; ebenso diente das Na_2SO_4 nur als Mischmittel, für die emulsionierende Wirkung ist es gegenstandslos. (J. an. and appl. Ch. **4**. 683; ChZ. 1892. Rep. 34; VNa. **7**. 25—26.) PROSKAUER.

Patente.

P. G. W. Typke, New-Halden, *Verbesserungen in der Darstellung gereinigter Phosphorverbindungen.* Der bei der Darst. von Hypophosphiten entweichende Phosphorwasserstoff wird abgekühlt, um ihn von der Hauptmenge des Wasserdampfes zu befreien, u. dann in Röhren aus feuerfestem Thon oder Eisenkies mit Bimsstein oder Koks gefüllt sind, stark erhitzt, wodurch Dissociation des Phosphorwasserstoffs eintritt. (EP. 2252. 7/2. 91.; JSI. **11**. 369.) BODL.

A. Honman und **V. Vullier**, Williamstown, Victoria, *Verbesserungen in der Methode und den Apparaten zur Darstellung von Bleiweifs.* Der Hauptteil der Erfindung besteht darin, dafs die Fällung des Bleiweifs aus der basischen Acetatlsg. durch CO_2 bei 120° vorgenommen wird; das Einleiten von CO_2 wird eingestellt, wenn D. und die Lsg. wieder auf 18° B. gebracht ist. Als Rohmaterial dient gerösteter Bleiglanz, welcher mit der Bleiacetatlsg. von 15° B. ausgezogen wird. Das Bleisulfat im Rückstande wird durch Ätzalkali oder NH_4 gelöst und aus der Lsg. durch Carbonate oder Bicarbonate der Alkalien gefällt. (EP. 8 022. 9/5. 91.; JSI. **11**. 361.) BODL.

P. Hart, Manchester, *Verbesserungen in der Behandlung gemischter zinkhaltiger Erze.* Die fein gepulverten Erze werden mit H_2SO_4, D. 1,750°, auf 300—400° F. erwärmt, und die hauptsächlich aus SO_2 bestehenden Gase werden in eine Schwefelsäurekammer zur Umwandlung in H_2SO_4 geleitet. Die M. wird auf Rotglut erhitzt, um die

Eisensalze unl. zu machen, und dann mit W. ausgelaugt. Aus der Lsg. wird das Kupfer durch Zink ausgefällt und das Zinksulfat zur Krystallisation gebracht. Im Rückstande bleibt Blei als Sulfat zurück und wird durch Kochsalzlsg. oder eine andere Fl. gelöst und dann elektrolytisch abgeschieden, oder das Blei wird durch den Schmelzprozefs gewonnen. (EP. 4/2. 91.; JSI. **11**. 352.) BODL.

F. H. Mason, London, *Prozefs zur Extraktion von Zinn aus Zinnschlacken und Zinnrückständen durch Blei oder seine Salze, Kohle, Flufsspat oder andere geeignete Flufsmittel.* Das bis auf Wallnufsgröfse zerkleinerte Material wird mit 15% Flufsspat oder einem anderen Flufsmittel und so viel Bleiasche oder Bleisalzen vermischt, dafs dreimal mehr Blei als Zinn in der Mischung enthalten ist, und genügend viel Anthracit, um Blei u. Zinn zu reduzieren, wird dazu gegeben. Man erhitzt in einem Ofen, bis die M. schm., und keine Blasen mehr aufsteigen, dann rührt man noch etwas Anthracit ein, und nachdem auch das erneute Entweichen von Blasen beendet ist, sticht man das Metall ab und unterwirft es einem Steigerungsprozefs. Die zurückbleibende Legierung aus Blei und Zinn wird als Lötmasse verkauft. (EP. 10985. 27/6. 91.; JSI. **11**. 352.) BODL.

J. H. Pollock, Glasgow, *Verbesserte Reagenzien für Goldextraktion.* Zum Ausfällen des Goldes wird an Stelle von krystallisiertem Ferrosulfat solches verwandt, welches durch Erhitzen der gepulverten Krystalle auf 100—150° entsteht und nur 1 Molekül W. enthält; dasselbe ist mit geringeren Kosten zu transportieren (vgl. **89**. II. 419). (EP. 1309. 24/9. 91.; JSI. **11**. 352.) BODL.

W. D. Bohm, Chiswich, *Verbesserungen in Apparaten zum Auslaugen von Erzen für die Abscheidung von Gold und Silber.* In dem Gefäfs, in welchem die Erze ausgelaugt werden, befindet sich ein unterer und ein oberer Siebboden; durch eine Vorrichtung kann man, wenn der eine Siebboden verstopft ist, das Gefäfs umdrehen, so dafs die Fl. durch den anderen Siebboden austritt. (EP. 14737. 1/9. 91.; JSI. **11**. 352—53.) BODL.

C. Kellner, Manchester, *Methode und Apparate zur Vermehrung der Bleichkraft von Chlor.* Den angegebenen Zweck will der Vf. dadurch erreichen, dafs er Chlorgas einem ähnlichen Prozefs unterwirft, wie Luft, welche ozonisiert werden soll. Das Gas wird zwischen zwei konzentrische Glasröhren geleitet, deren innere, mit Schwefelsäure gefüllt, als der eine Pol dient, während die äufsere in H_2SO_4 taucht, die als anderer Pol wirkt. (EP. 22438. 23/12. 91. JSI. **11**. 354.) BODL.

Read Holliday and Sons, Limited, **T. Holliday and P. R. E. Seidler**, Huddersfield, *Verbesserungen in der Darstellung einer Sulfosäure von α-Naphtol und von Farbstoffen daraus.* Erhitzt man einen Teil α-Naphtol mit 2½ Teilen H_2SO_4 von 66° B. auf 100—140° F., bis eine Probe bei Behandlung mit HNO_3 keinen Nd. von Dinitronaphtol mehr giebt, so entsteht eine neue α-Naphtolsulfosäure, welche aus der Schmelze durch Auflösen in W. und Aussalzen gefällt und durch Umkrystallisation aus W. gereinigt werden kann. Eine andere Methode zur Trennung derselben aus dem Gemisch der gleichzeitig entstehenden α-Naphtolsulfosäuren besteht in fraktionierter Fällung der entsprechenden Azofarbstoffe durch Zufügung von Diazoxylol oder einer anderen Diazoverb. Die neue Sulfosäure bildet bei Behandlung mit Salpetersäure die als Säuregelb bekannte Farbe; eine Lsg. des Farbstoffs, der durch Kombination von diazotierter Naphtionsäure mit einer alkal. Lsg. der neuen Naphtolsulfosäure entsteht, auf Papier gebracht, wird durch 10%ige H_2SO_4 nicht angegriffen. In diesen Rkk. unterscheidet sich die neue Säure von den bekannten α-Naphtolsulfosäuren; sie wird durch Kombinationen mit Diazo- und Tetrazoverbb. in Azofarbstoffe übergeführt. (EP. 5103. 21/3. 91.; JSI. **11**. 344.) BODL.

W. Sherwood, Loughborough, *Neue Zusammensetzung einer Tinte zur Reproduktion nach dem Vervielfältigungsprozefs.* Ein Anilinfarbstoff wird mit Borax in W. und gekochtem Leinöl gel. Es werden z. B. 10 Teile Nigrosin Nr. 15 mit 4 Teilen gepulvertem Borax gemischt, mit 40 Teilen sd. W. 8—12 Stunden digeriert, und dann werden 40 Teile gekochtes Leinöl zugefügt. (EP. 5437. 26/3. 91.; JSI. **11**. 346.) BODL.

G. H. Smith, London, *Verbesserungen in der Behandlung von Harzen und der Darstellung von Firnissen daraus.* Löst man in einem Lösungsmittel, wie z. B.

Leinöl, ein weiches, leicht l. Harz auf, z. B. Dammarharz, so hat die Lsg. die Fähigkeit, harte, wl. Harze anzugreifen. Durch Erhitzen einer solchen Lsg. mit Kauribarz auf 400—500° F. gelingt es, dasselbe aufzulösen. An Stelle von Dammarharz können auch die Destillationsprodd. benutzt werden, welche beim Schm. von Harzen für die Firnisfabrikation auf dem gewöhnlichen Wege entweichen. (FP. 7036. 23/4. 91.; JSI. **11**. 361.) BODL.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung roter, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus einer Amidonaphtoldisulfosäure.* Als besonders geeignete Azofarbstoffkomponente hat sich diejenige Amidonaphtoldisulfosäure erwiesen, welche aus der Naphtalintrisulfosäure des Nr. 38 281 durch Nitrieren, Reduzieren und Verschmelzen der erhaltenen α-Naphtylamintrisulfosäure mit Alkali entsteht. Die damit hergestellten Farbstoffe zeichnen sich durch ihr Egalisierungsvermögen, sowie ihre Echtheit gegen Licht und Walke aus; die Nuancen sind meist fuchsinrot bis blauviolett. Zur Verwendung gelangen die Diazoverbb. des Anilins, Naphtylamins, deren Homologen, sowie deren Sulfosäuren. (Pbl. **13**. 492; DRP. 62 368. 13/11. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Oxydationsprodukten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefelsäureäthern derselben.* Die im Hauptpatent aufgezählten Alizarinfarbstoffe werden durch Rufigallussäure ersetzt u. diese der Einw. hochprozentiger Schwefelsäure unterworfen. Der erhaltene Farbstoff liefert auf chromierter Wolle bordeauxbraune Töne; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violett. Auch hier läfst sich das Auftreten eines beizenfärbenden Zwischenproduktes beobachten; dieses sowie auch die im Hauptpatent genannten Schwefelsäureäther werden durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure von 60° B. auf 170° in die Bordeaux übergeführt. (Pbl. **13**. 492; DRP. 62 531. 26/7. 90. — Zus.-Pat. zu 60 855. 8/5. 90. — C. **92**. I. 510.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von blauvioletten Farbstoffen der Rosanilinreihe.* Die durch Behandeln mit Chlormethyl oder Chloräthyl aus m-Oxyphenyl-p-tolylamin u. m-Oxyphenyl-m-xylylamin entstehenden Ä. liefern, mit Tetramethyldiamidobenzophenon kondensiert, Rosanilinfarbstoffe, welche in Form ihrer Sulfosäuren höchst wertvolle Farbstoffe darstellen. Die Kondensation geschieht mittels Phosphoroxychlorid, Chlorkohlenoxyd u. dergl. Die nicht sulfurierten Produkte lösen sich in A. mit violettblauer Farbe und liefern auf Wolle, sowie tannierter Baumwolle ebensolche Nuancen. Die Sulfosäuren sind in W. ll. und färben Wolle im sauren Bade violettblau. (Pbl. **13**. 492; DRP. 62 539. 18/6. 91.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *$\alpha_1\beta_1\beta_4$-Naphtylamindisulfosäure.* Eine neue α-Naphtylamindisulfosäure erhält man aus der $\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_4$-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 22 545), wenn man die Salze derselben mit der fünffachen Menge W. 8 Stunden auf 240° erhitzt. Das Natriumsalz krystallisiert aus verd. A. in flachen Prismen; das Bariumsalz ist auch in h. W. swl.; die freie Säure krystallisiert in in feinen Nadeln. Durch Abspaltung einer Sulfogruppe entsteht die δ-Naphtyl-β-sulfosäure ($\alpha_1\ \beta_4$) CLEVE's; durch Eliminierung der Amidogruppe gelangt man zu einer Naphtalindisulfosäure, welche beim Verschmelzen $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin vom F. 186° liefert. (Pbl. **13**. 514; DRP. 62 634. 22/7. 91.)

Orth, Darmstadt, *Darstellung von Alizarinblau und Methylalizarinblau durch Kondensation von Amidoalizarin mit Akroleïn, bezw. Acetaldehyd.* In Gemäfsheit der von AUERBACH für das Alizarinblau aufgestellten Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H(OH)_2.N{=}CH.CH{=}CH_2$$

ist es gelungen, aus β-Amidoalizarin mit Akroleïn einen blauen Farbstoff zu erhalten, der mit dem aus Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure dargestellten identisch ist. An Stelle des Akroleïns können andere Aldehyde der Fettreihe, wie z. B. Acetaldehyd verwendet werden. Als Kondensationsmittel dienen konz. Schwefelsäure, Salzsäure oder entwässerte Oxalsäure. (Pbl. **13**. 515; DRP. 62 703. 14/1. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 23. August 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. **Nr. 11.** **14. September.**

Apparate.

J. A. Müller, *Präzisionsalkoholometer*. Gegenwärtig kommen im Handel Alkoholometer vor, die leicht Zehntel Grade schätzen lassen, und die vom Staate kontrolliert werden. Vf. hat zwei dieser Instrumente an Gemischen von A. u. W. kontrolliert und gefunden, daſs sie 0,2—0,3% A. weniger angeben, als sich aus dem D. der Gemische berechnen läſst. Es scheint unmöglich, daſs die Instrumente in diesem Zustande durch die Hände des Kontrolleurs hindurchgegangen sind, und man muſs vermuten, daſs die Papierskala sich etwas verschoben hat, oder daſs das Volum des Instruments sich etwas vergröſsert hat. Jedenfalls zeigen die Beobachtungen des Vfs. die Notwendigkeit, auch diese staatlich kontrollierten Präzisionsalkoholometer vor ihrem Gebrauch noch einmal zu kontrollieren. (BPar. [3.] **7**. 492 bis 493. 20/7.) SACHSSE.

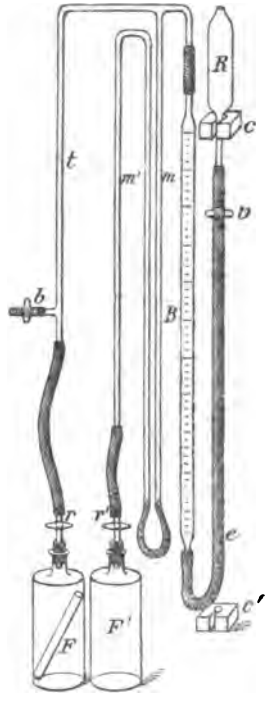


Fig. 50.

J. A. Müller, *Neues Gasvolumeter*. Dasselbe besteht aus den beiden Flaschen F u. F' (Fig. 50) von nahezu demselben Inhalte ($^1/_2$ l). Dieselben sind mit Kautschukstopfen verschlossen, durch welche Glasröhren mit den Hähnen r und r' gehen. Das Gefäſs F kommuniziert mit der Bürette B mittels der sehr engen Röhre t (1 mm). Am oberen Teile dieser Röhre ist ein Schenkel m des Wassermanometers angeschmolzen, dessen anderer Schenkel m' mit dem Gefäſse F' in Verb. steht. Die beiden Schenkel dieses Manometers, dessen lichte Weite ungefähr 2 mm ist, sind mit einem Kautschukschlauch verbunden. Die Bürette B hat eine Kapazität von 50 ccm, sie ist in Zehntel geteilt, und der Nullpunkt der Teilung liegt in dem ausgezogenen Teile der geteilten Röhre. Diese Röhre steht durch einen dicken Kautschukschlauch e mit dem kleinen Quecksilbergefäſs R in Verb., das ungefähr 60—70 g Quecksilber faſst. Das Rohr t trägt noch seitlich das Rohr b, das durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn geschlossen werden kann. Der ganze Apparat befindet sich in einem kleinen Schranke, den man nur öffnet, um die nötigen Manipulationen oder Ablesungen vorzunehmen. Damit die Flaschen F u. F' so genau wie möglich dieselbe Temperatur annehmen, bedeckt man sie mit einer Büchse von dickem Flittergold, die leicht abnehmbar ist. Nimmt man nun an, daſs man das Gasvolumeter eine Nacht in einem Zimmer gelassen habe, dessen Temperatur sich langsam ändert, nachdem man zuvor die Hähne r *und* r' entfernt und das Quecksilber auf den Nullpunkt der Bürettenteilung gebracht hat, so schlieſst man am anderen Morgen,

nachdem man die Hähne r u. r' eingesetzt hat, Luft in den Apparat von der Temperatur t und dem Drucke H ein, von welcher die Volumeinheit bei 0° u. 760 mm:

$$c = \frac{H}{760 \times (1 + \alpha t)} \quad \text{oder} \quad c' = \frac{H-f}{760 \times (1 + \alpha t)}$$

ist, je nachdem die Wandungen des Apparates trocken oder feucht sind (f Tension des Wasserdampfes bei t, α der Ausdehnungskoeffizient).

Man bewirkt nun die Gasentwicklung in der Flasche F, indem man dieselbe neigt und dadurch den Inhalt des in ihr befindlichen Probierrohres mit der äufseren Fl. mischt. Die beiden Hähne r und r' sind dabei geschlossen. Nachdem die Rk. vorüber ist, stellt man das Quecksilbergefäfs in den unteren Einschnitt c' und öffnet langsam den Hahn r. Dann lockert man die Schraube v, indem man sich bei dieser Operation nach dem Wasserstand des Manometers richtet. Sobald derselbe in beiden Schenkeln gleich ist, zieht man die Schraube wieder an. Man schüttelt nun die Flasche F mit Hilfe eines Holzgriffes tüchtig um und überläfst den Apparat sich selbst, um die Temperatur auszugleichen. Nachdem man dann den Hahn r' geöffnet hat, läfst man das Quecksilber steigen oder sinken, bis das W. des Manometers genau im Niveau steht, und liest das Volum des entwickelten Gases ab. Wenn man die gefundene Zahl mit c oder c' multipliziert, je nachdem das Gas trocken oder feucht ist, so erhält man sein Volum unter normalen Verhältnissen. Will man eine neue Bestimmung machen, so werden im allgemeinen der Druck und die umgebende Temperatur nicht mehr dieselben sein. Man mufs daher vor der Rk. entweder etwas Luft aus der Röhre b aussaugen oder mittels einer kleinen Kautschukbirne einblasen, bis das W. in den beiden Schenkeln des Manometers den gleichen Stand hat. (BPar. [3.] 7. 507—11. 20/7.) SACHSSE.

H. Kast, *Apparat zum Sedimentieren und Abfiltrieren von Niederschlägen.* Der nachstehend abgebildete, vom Ingenieur HEYNEMANN in Frankfurt a. M. konstruierte Apparat soll das schnelle Absetzen fester, in Fll. suspentierter Substanzen bewerkstelligen. In dem kreisrunden, mit abschraubbarem Deckel versehenen Gehäuse (Fig. 51) befindet sich ein Flügelrad, dessen Welle am unteren Ende in einem Achatlager läuft und oben durch ein im Deckel befestigtes Rohr geführt wird. Der Apparat wird durch W. aus der Wasserleitung getrieben, welches durch einen düsenartig verengten Stutzen in tangentialer Richtung dem Flügelrad zugeführt wird und durch einen zweiten weiteren Stutzen den Apparat wieder verläfst. Man kann den Apparat in einfachster Weise durch Überziehen eines Kautschukschlauches über einen Wasserhahn mit der Leitung verbinden und setzt ihn durch allmähliches Öffnen des Hahnes in Bewegung. An dem oberen Teile der Welle ist ein vierarmiges Kreuz befestigt, an dessen Enden die mit der zu zentrifugierenden Fl. gefüllten Gefäfse hängen. Durch das zuströmende W. werden Flügelrad und Welle in so rasche Umdrehung versetzt, dafs die am Armkreuz hängenden Gefäfse aus der senkrechten in beinahe wagerechte Lage gebracht werden. Zur Aufnahme der Fl. können Reagensgläser verschiedener Gröfse bis zu 30 ccm Fassungsraum Verwendung finden, welche, wie aus Fig. 51 ersichtlich, in Drahtkörbchen gesteckt werden. Wie sich Vf. durch mehrfache Verss. überzeugte, gelingt es, mit diesem Apparate Niederschläge der verschiedensten Art rasch zu sedimentieren. Zuweilen setzt sich das Sediment so fest am Boden des Reagensglases an, dafs es kräftigen Schüttelns bedarf, um den Nd. wieder in der überstehenden Fl. zu suspendieren. Verspritzen der Fl. oder Zerbrechen der Gläser durch Aneinanderschlagen beim Anlassen oder Abstellen des Apparates ist nicht zu befürchten, ebenso wenig Wiederaufrütteln des einmal abgesetzten Nd. Durch langsames Auf-, resp. Abdrehen des Wasserhahnes hat man es in der Hand, den Apparat allmählich in Bewegung zu setzen und auch wieder auspendeln zu lassen, so dafs ruckweifser Gang vermieden wird.

In der beschriebenen Konstruktion ist der Apparat hauptsächlich zum Gebrauch im bakteriologischen u. physiologischen Laboratorium zum Zentrifugieren von Sputum und Harn, zur Beschleunigung der Eiweifsbestimmungen etc. bestimmt. Immerhin wird er auch dem Chemiker des öfteren gute Dienste leisten können.

Es schien aber wünschenswert, den Apparat so abzuändern, dafs derselbe speziell beim quantitativen chemischen Arbeiten zur Beschleunigung des Abfiltrierens u. Auswaschen von Ndd. Verwendung finden könne. Zu diesem Zwecke ist die Aufhängevorrichtung zweckentsprechend umgestaltet. Zur Aufnahme des Filtrates bedient man

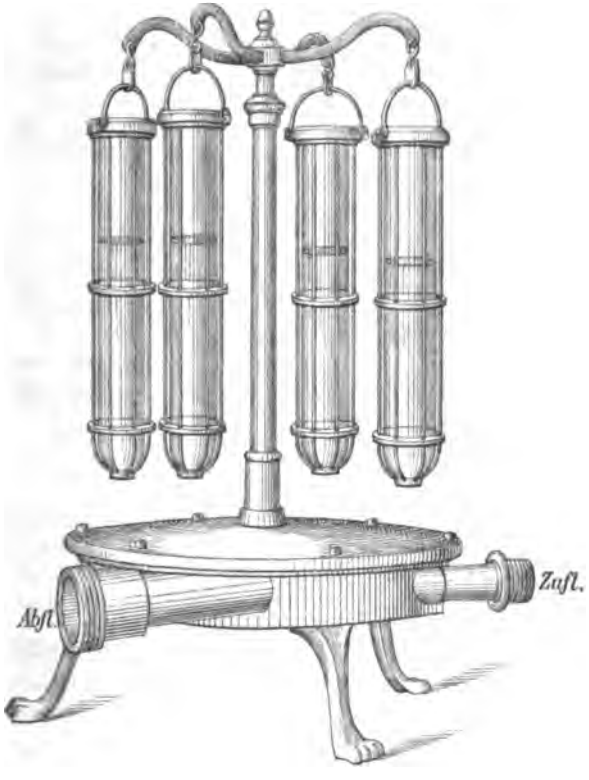


Fig. 51.

sich kurzhalsiger Kochkölbchen oder zweckmäfsiger kleiner ERLENMEYER'scher Kölbchen, welche man in die beiden unteren Ringe *a* und *b* des Drahtgestelles (Fig. 52) einsetzt. Ein beweglicher dritter Ring *c*, welchen man über den Hals des Kölbchens schiebt, hält dieses während des Zentrifugierens fest. Es ist notwendig, nur Kölbchen mit kreisrunder Öffnung zu verwenden, damit ein Kippen des einzusetzenden Trichters u. Herausspritzen der Fl. beim Beginn des Schleuderns vermieden werde. Das Filter *e* setzt man in einen kleinen perforierten Porzellantrichter *d* und diesen wieder in einen gewöhnlichen Glastrichter *f*. Letzterer wird ohne weitere Befestigung auf den Hals des Kölbchens gesetzt und nun, nachdem die zu filtrierende Fl. auf das Filter gegeben ist, der Apparat in Bewegung gebracht. Wiederholte Versuche haben gezeigt, dafs sich selbst schwer filtrierbare Ndd. auf dem beschriebenen Apparate sehr rasch filtrieren und auch auswaschen lassen, ohne irgend welchen Verlust.

Wie aus Fig. 53 ersichtlich, kann man in die Drahtgestelle auch kleinere Scheidetrichter setzen. Flüssigkeitsgemische, welche erst nach längerer Ruhe sich trennen, können durch Zentrifugieren innerhalb weniger Minuten geschieden werden.

Um einen ruhigen Gang des Apparates zu erzielen, ist es notwendig, denselben gleichmäfsig zu belasten. Man wird also stets mit zwei gegenüber aufgehängten oder mit vier Drahtgestellen arbeiten. Die Dimensionen des Apparates sind so gewählt,

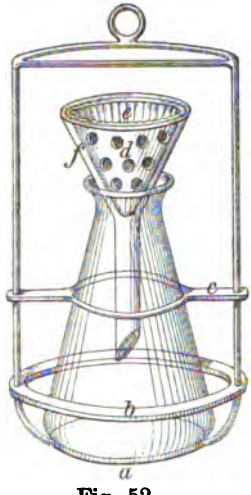


Fig. 52.

Fig. 53.

dafs an demselben vier kurzhalsige KOCH- oder ERLENMEYER'sche Kölbchen bis 250 g Kapazität oder vier Scheidetrichter bis zu 150 ccm Fassungsraum angebracht werden können. Schliefslich läfst sich der Apparat auch noch als *Laboratoriumsturbine* zum Rühren, Schütteln etc. benutzen. An Stelle des abschraubbaren Armkreuzes wird dann ein kleines Triebrad aufgesetzt.

Der Apparat kann durch die Metallwarenfabrik von HEINRICH PICHLER in Frankfurt a/M. oder durch Ingenieur HEYNEMANN in Sachsenhausen-Frankfurt a/M. (Schifferstrafse 53) zum Preise von 50 M bezogen werden. (Karlsruhe. Chemisch-techn. Lab. d. techn. Hochsch. Juni; Sep. v. Vf.) ARENDT.

Gustav Barthel, *Spiritusbunsenbrenner*. Der Brenner (Fig. 54 S. 437) besteht aus einem starkwandigen Rohr, das unten in einem eisernen Fufse endigt u. durch eine Zwischenwand *CD* in 2 Teile getrennt ist. Der obere Teil dieses Rohres dient zur Bildung der Flamme und zum Übertragen eines Teiles der Flammenwärme auf den unteren Teil, der als Verdampfraum für den A. benutzt wird und behufs gleichmäfsiger Verdampfung des zufliefsenden A. mit einem Metallgewebe *M* dicht ausgefüllt ist. Der aufsen seitlich am Brennerrohr angesetzte Spindelhahn *RS* dient zur Regulierung des Dampfaustrittes und der Flammengröfse. Im oberen Teile des Brennerrohres liegt ein Drahtnetz, um ein gleichmäfsiges Brennen zu erzielen; über der Zwischenwand befinden sich Luftlöcher wie beim Bunsenbrenner. Das in den Fufs eingeschraubte, mit Holzgriff versehene seitliche Rohr *H* ist behufs Zurückhaltung der Unreinigkeiten des Spiritus mit Messingdrähten angefüllt. — Mittels Metallschlauches wird der Brenner mit dem genau 1 m entfernten, über dem Arbeitstisch aufgehängten Spiritusbehälter verbunden, den man mit 1 l 90% A. (denaturiert) füllt. Man öffnet zunächst den Hahn am Behälter, wartet, bis der A. den

Schlauch gefüllt hat, dreht dann *RS* eine halbe Umdrehung nach links und läfst die am Fufse des Brenners befindliche Rinne ca. $^1/_3$ voll A. laufen. Sodann schliefst man *RS* und zündet den Spiritus in der Rinne an. Nach dem Verlöschen der Anheizflamme dreht man *RS* auf und entzündet die Dämpfe an der Brennermündung. Das Auslöschen erfolgt durch Zudrehen von *RS*. Nach einigen Minuten schliefst man auch den Hahn am Behälter. — Durch das Einlegen engmaschigen Drahtnetzes erzielt man eine höhere Temperatur, als der Bunsenbrenner liefert. Wechselt man das engmaschige Drahtnetz gegen ein weitmaschiges aus, so erhält man eine vollständige Gebläseflamme, die Messingdrahtgewebe u. 5—6 mm dicken Cu-Draht schm. — Modell *A* mit 26 cm Flammenhöhe entspricht ca. 4 Bunsenbrennern, Modell *B* mit 20 cm Flammenhöhe entspricht ca. 2 Bunsenbrennern. Die Drähte *H*, Kanal *C*, Düse *D* u. Spitze *N* sind von Zeit zu Zeit zu reinigen. (PCH. **33**. 428—29. Dresden.) HEFELM.

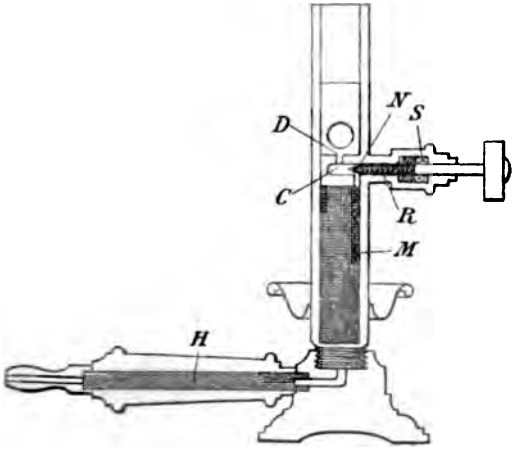


Fig. 54.

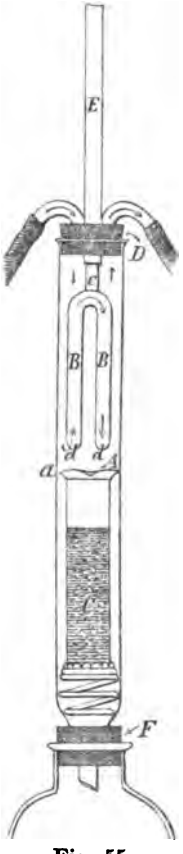


Fig. 55.

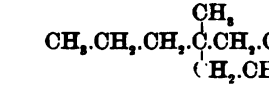
K. Farnsteiner, *Eine einfache Kühl- u. Extraktionsvorrichtung.* Der Apparat (Fig. 55) besteht aus folgenden Hauptteilen: dem weiten Rohre *A*, dem Kühlrohre *BB* und der Hülse *C*. *A* ist am unteren Ende zur halben Stärke ausgezogen und dient zur Aufnahme sowohl von *C* mit der zu extrahierenden Substanz, als auch des Kühlers *BB*, durch den das Kühlwasser in der Richtung der Pfeile fliefst. *A* ist 3 cm lichtweit und 32 cm lang. — Kühler und Extraktionsapparat sind bei dieser Vorrichtung fest mit einander verbunden. Kühlung durch Einhängen des Kühlkörpers in den dampferfüllten Raum ist neuerdings von E. DONATH vorgeschlagen, ist von BUNSEN aber schon seit Jahren im Heidelberger Laboratorium angewendet worden (D. Ref.). Nur die Form des Kühlkörpers ist hier eine neue. Zur Darst. von *BB* biegt man ein 60 cm langes, 0,5 cm weites Rohr in der Mitte so weit zusammen, dafs die Schenkel parallel sind. Darauf biegt man die Röhren auf den beiden von *c* um 10 cm entfernten Stellen *dd*, bis der umgebogene Teil dem anderen parallel ist, so dafs man ein System von vier parallelen unter einander zusammenhängenden

Röhren mit grofser Kühloberfläche erhält. Die freien Enden der Röhren schiebt man durch zwei Bohrungen des dreifach durchbohrten Korkes *d* und biegt sie dann um zur Befestigung der Gummischläuche. *E* ist ein 15 cm langes, engee Rohr, das die Verb. mit der Atmosphäre herstellt und einer Verdunstung des Extraktionsmittels vorbeugen soll. *C* ist 10 cm lang, 2 cm weit und hat oben einen an vier Stellen mit scharfen Ausbiegungen, *a*, versehenen Rand, um dem Rohr eine feste Lage in *A* zu sichern. *a* ist von *dd* 2 cm entfernt. (ChZ. **16**. 1030.) HEFELM.

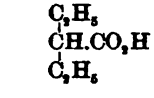
Allgemeine und physikalische Chemie.

Rud. Wegscheider, *Zur Regelung der Nomenklatur der Kohlenstoffverbindungen.* Zu den Beschlüssen der Genfer Kommission (**92**. II. 1) macht der Vf. einige ergänzende und abändernde Vorschläge, die namentlich den Zweck verfolgen Gruppennamen für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe einzuführen, unter welchen man diejenigen unbekannter Konstitution aufsuchen kann. Es sollen die ungesättigten KW-stoffe „en" genannt werden und als di-, tri-, tetra-, m-en sollen diejenigen bezeichnet werden, in welchen 2, 3, 4, m Wasserstoffpaare weniger enthalten sind als in den gesättigten KW-stoffen mit gleich viel Kohlenstoffatomen. Z. B. soll Tetrakaidekadekaen einen KW-stoff der allgemeinen Formel $C_{14}H_{10}$ bezeichnen. Der Ort der doppelten oder dreifachen Bindungen kann bei KW-stoffen bekannter Konstitution nach den Kommissionsbeschlüssen bezeichnet werden, doch so, dafs die Zahlen, die den Ort der dreifachen Bindungen angeben, durch einen Strich von denjenigen unterschieden werden, die die Doppelbindungen bezeichnen; z. B. wäre 1, 2, 4′-Hexatetraen ein KW-stoff der Formel $CH_2 : C : CH.C \vdots C.CH_3$. Die Bindungen, die einen Ring schliefsen, können dadurch bezeichnet werden, dafs die Ziffern der verbundenen Kohlenstoffatome in Klammern gesetzt werden und die Doppelbindungen, die Ringbildung bewirken dadurch, dafs die Klammer mit einem Strich versehen wird. Das Benzol der KEKULÉ'schen Formel wäre dann 1,3,5 (1,6)-Hexatetraen, das der Prismenformel (1,4), (1,6), (2,6), (3,5)-Hexatetraen, der zentrischen Formel (1,6), (1, 2, 3, 4, 5, 6)-Hexatetraen. Bei der von der Kommission angenommenen Bezifferung der Stellung substituierender Gruppen ergiebt sich eine Schwierigkeit, wenn an ein Kohlenstoffatom der Hauptkette zwei kohlenstoffhaltige Seitenketten gebunden sind. Diese Schwierigkeit kann dadurch behoben werden, dafs die Bezifferung der kohlenstoffhaltigen Seitenketten nicht von der Abzweigungsstelle, sondern vom endständigen Kohlenstoffatom beginnt und zwei an ein Kohlenstoffatom gebundene Seitenketten als durchlaufende Kette angesehen werden. In dem Methyläthylheptan (I) würde das Kohlenstoffatom der seitenständigen Methylgruppe die Bezeichnung 4_1, das erste Kohlenstoffatom der seitenständigen Äthylgruppe die Bezeichnung 4_2 erhalten.

I



II



Bei den Carbonsäuren hält es der Vf. für zweckmäfsiger, dieselben nicht als Derivate eines KW-stoffs mit gleichviel Kohlenstoffatomen, sondern als CO_2-Substitutionsprodukte eines um ein oder mehrere Kohlenstoffatome ärmeren KW-stoffs aufzufassen, z. B. die Diäthylessigsäure (II) als Pentan-3-carbonsäure, die Propenyltricarbonsäure, $CO_2H.CH(CH_3).CH(CO_2H).CO_2H$, als Propan-1,1,2-tricarbonsäure. (FRANZ DEUTICKE, Leipzig und Wien 1892. Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

L. Natanson, *Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung.* (AGen. [3.] **28**. 5—30. — C. **92**. I. 658.) NERNST.

C. E. Carbonelli, *Experimentelle Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit.* Es wurden Krystalle (z. B. Chromalaun, Eisenalaun), parallelepipedisch zugeschnitten u. bis auf eine Basis mit Paraffin überzogen; letztere wurde der lösenden Wirkung von möglichst schnell erneuertem W. ausgesetzt. Vf. meint, den Satz aufstellen zu können, daſs die Maximalgeschwindigkeit, mit welcher bei äuſserst schneller Erneuerung des Lösungsmittels die Substanz in Lsg. geht, ihrer D. und dem Sättigungskoeffizienten des Lösungsmittels proportional ist. Die Art der Auflösung geschah in der Weise, daſs die freie Krystallfläche entweder der oberen Schicht eines hohen Wasserbehälters oder einem Wasserstrahl von konstanter Strömungsgeschwindigkeit ausgesetzt wurde; die Verss. sind vorläufige. (A. del Soc. Ligustica di Sc. nat. **4**. 10pp. Lab. Genua.)
NERNST.

C. E. Linebarger, *Über die Schichtenbildung der Lösungen von Salzen in Gemischen von Wasser und organischen Flüssigkeiten.* Die Lsgg. gewisser Salze in W. lassen sich bei bestimmten Konzentrationen nicht in allen Verhältnissen mit Äthylalkohol mischen; vielmehr entstehen zwei Schichten, deren jede A., W. und Salz enthält, von denen aber die obere an A. reicher und an Salz ärmer ist als die untere (vgl. TRAUBE und NEUBERG **87**. 1426 und BODLÄNDER **91**. II. 776). Der Vf. hat das Verhalten von etwa 70 Salzen in ihren Lsgg. in Gemischen von W. mit Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, sowie mit Aceton darauf untersucht, ob dabei Schichtenbildung stattfindet. Gemische von W. mit Methylalkohol werden nur durch Kaliumcarbonat in zwei Schichten zerlegt. Äthylalkohol bewirkt Schichtenbildung in Lsgg. der Sulfate von Natrium, Ammonium, Kadmium, Zink und Mangan, der Carbonate von Natrium und Kalium und der Hydrate von Natrium und Kalium. Häufiger verursachen Propylalkohol und Aceton Schichtenbildung. Die Bildung der Schichten erfolgt in den verschiedenen Mischungen innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen, die nach der Natur des Salzes und des organischen Stoffes erheblich variieren. Die obere Grenze der Schichtenbildung, über welche hinaus ein Zusatz von mehr organischer Fl. die Schichtenbildung aufhebt, konnte nur bei den Gemischen aus Kaliumcarbonat, W. und Äthylalkohol genau festgestellt werden. Eine groſse Anzahl von Bestimmungen verfolgt den Zweck, die untere Grenze der Schichtenbildung festzustellen, bei welcher ein Zusatz von W. die Schichtenbildung zum Verschwinden bringt. Um diese untere Grenze festzustellen, fügte der Vf. zu einer konz. wss. Lsg. des Salzes gemessene Mengen der organischen Fl. und dann so viel W., daſs der letzte Tropfen die entstandene Trübung verschwinden läſst. (Der Referent kann den Argwohn nicht unterdrücken, daſs in den meisten Fällen die Trübung, deren Verschwinden die Grenze der Schichtenbildung angeben sollte, nicht von letzterer bewirkt war, sondern von der Ausscheidung von festem Salz, das in der organischen Fl. unl. ist und bei Zusatz von mehr W. sich wieder löst. Eine Anzahl der angegebenen Grenzen liegt bei einem sehr niedrigen Salzgehalt, bei welchem nach den Beobachtungen des Referenten nie Schichtenbildung eintritt, z. B. bei 20° in Lsgg. von 1 g Ammonsulfat in einem Gemisch von 43,4 g W. und 78,5 g Äthylalkohol oder von 1 g Kaliumcarbonat in 71,7 g W. und 137,2 g Äthylalkohol.) In einem dritten Teil will der Vf. die Zus. der beiden Schichten und deren D. und Oberflächenspannung bestimmen. (AmCh. **14**. 380—98. Chicago.) BODLÄNDER.

J. A. Harker, *Über den Umsatz von Wasserstoff mit Chlor und Sauerstoff.* Die Reaktion:

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$$

ist umkehrbar; bei hoher Temperatur vermag Sauerstoff der Salzsäure teilweise Wasserstoff zu entziehen, und umgekehrt vermögen Chlor und Wasserdampf mit einander zu reagieren.

Zur Unters. des Gleichgewichtszustandes diente der beigezeichnete Apparat, der besonders mit Rücksicht darauf konstruiert war, daſs keine Verdichtung des Wasserdampfes während der Explosion vorkommen konnte. *AB* ist ein starkes Eudiometer, welches von einem Luftbade nach L. MEYER (**83**. 769) umgeben ist. An das untere Ende des Eudiometers ist der kapillare Dreiweghahn geschmolzen, der mit dem Rohre *U*, das mit gesättigter Jodkaliumlsg. gefüllt ist, oder mit einem zweiten Dreiweghahn *D* die Verb. herstellt. *D* kommuniziert einerseits mit dem Manometer *H*, andererseits mit einem dritten Hahn *E*, welcher einerseits ein wagerechtes Rohr zum Ablassen des Chlors enthält, andererseits die Kommunikation mit *F* herstellt.

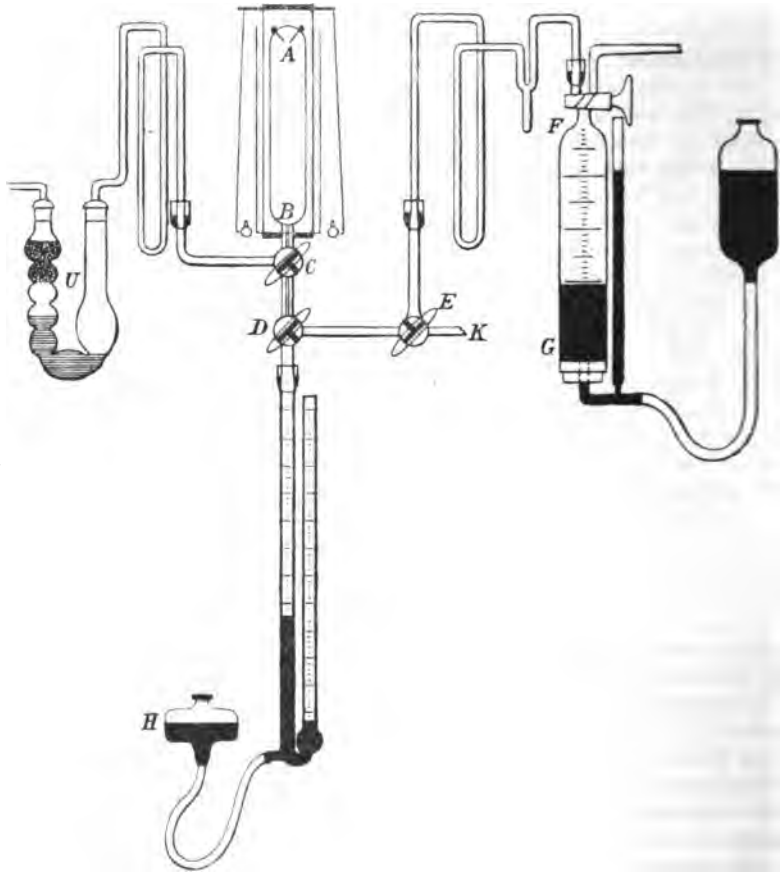


Fig. 56.

Die Wasserstoff-Sauerstoffmischung wurde durch Elektrolyse in dem in Fig. 56 gezeichneten Apparate bereitet und gesammelt. Die DRECHSEL'sche Waschflasche *A* mit eingeschliffenem Stopfen und gerade unter dem Hals endendem Zuleitungsrohr wird mit eingeschmolzenen Platinelektroden versehen, die mit den Klemmschrauben *a* und *b* durch Kupferdrähte in Verb. gesetzt werden können. Dem längeren Glasrohre der ähnlichen, aber umgekehrt gestellten Flasche *B* wird ein weites glockenförmiges Gefäſs, das beinahe bis auf den Boden des Cylinders reicht, angeschmolzen.

Durch den hohlen Stopfen dieser Flasche geht in ähnlicher Weise ein zweites Paar eingeschmolzener Elektroden, von denen eine in dem oberen Teil der Glocke, und die andere aufserhalb derselben sich befindet. Diese Elektroden sind mit den Klemmschrauben *b* u. *c* in Verb. Das in der Glocke entwickelte Gas geht erst durch den kleinen Waschapparat *D* und wird dann in *A* mit dem hier entwickelten gemischt. Die Verb. der verschiedenen Teile dieses und anderer Apparate ohne Gebrauch von Gummi geschieht sehr bequem durch die von Prof. v. BABO erfundenen, bis jetzt nicht beschriebenen Glasschliffe *EE*. Diese bestehen aus zwei kreisförmig geschliffenen, in der Mitte mit einem Loch versehenen Glasplatten, die an zwei Glasröhren durch Verdicken und Auftreiben angeschmolzen werden. Die Platten werden mit Schweineschmalz oder einem festeren Fett geschmiert u. mit einer kleinen eisernen oder messingenen Klemme, die zwei Schrauben mit Muttern besitzt, dicht zusammengepreſst. Der groſse Vorteil dieser Schliffe besteht in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit, da je zwei beliebige mit solcher Platte versehene Glasröhren gleich in Verb. gesetzt werden können, während mit dem gewöhnlichen Schliff nur die zwei, die aufeinander geschliffen sind, sich verbinden lassen.

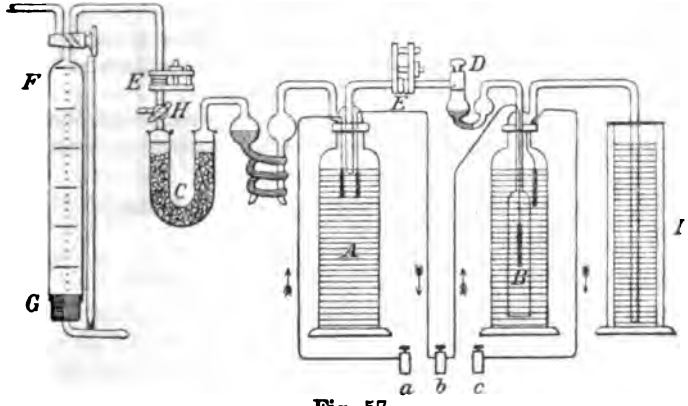


Fig. 57.

Der Trockenapparat besteht aus einer kleinen mit Schwefelsäure gefüllten WINKLER'schen Schlange und einem mit von vorher gekochter Schwefelsäure benetzten Bimsteinstückchen gefüllten U-Rohr *C*. Aus diesem wird das Gas durch einen Hahn *H* entweder in die Luft geleitet oder in der mit Quecksilber gefüllten Pipette *FG* gesammelt. An dem ganzen Apparate waren keine Gummiverbb., wo Diffusion der Gase hätte stattfinden können. Wo es irgend anging, wurden die verschiedenen Teile des Apparates vor der Lampe zusammengeschmolzen. Einmal mit der betreffenden Mischung gefüllt, brauchte der Apparat, wenn nicht im Gebrauch, nur von der äuſseren Luft abgeschlossen zu werden, unter welchen Umständen die Mischung ganz unverändert bleibt. Durch Verb. der Pole eines aus sieben kleinen Akkumulatoren der Fabrik OERLIKON bei Zürich bestehenden Batterie mit den Elektroden *a* und *b* konnte eine Mischung der Zus. $(2H_2 + O_2)$ hergestellt werden u. durch Verb. mit *a* und *c* eine Mischung $(4H_2 + O_2)$ oder durch Umkehrung des Stromes $(H_2 + O_2)$, von welchen die letztere zu diesen Verss. am besten geeignet war. Das unverbrauchte Gas, in dem letzteren Falle Wasserstoff, entwich durch das W. in dem Cylinder *I*.

Das Chlor wurde in sehr reiner Form bequem aus seinem Hydrat durch gelindes Erhitzen entwickelt. Die Analyse des zurückbleibenden Sauerstoffes geschah volumetrisch; das Chlor, welches in *U* (Fig. 57) zur Absorption gebracht wurde, lieſs sich scharf titrimetrisch mittels $Na_2S_2O_3$ bestimmen.

Zur Ausführung des Versuchs werden U, A u. das Manometer evakuiert, hierauf die Knallgaspipette FG mit Gas gefüllt und mit dem Eudiometer in Verb. gesetzt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Prozesses wird durch D Chlor eingeleitet u., nachdem die Mischung einige Zeit auf 115° erhalten ist, zur Explosion gebracht. Hierauf wird das Chlor und die gebildete Salzsäure in U zur Absorption gebracht u. der übriggebliebene Sauerstoff mit Kohlensäure ausgespült u. gemessen.

Der Wasserstoff wurde in allen Fällen vollständig verbraucht; von Sauerstoff u. Wasserstoff kamen stets gleiche Volume zur Verwendung. Es fand eine Teilung des Wasserstoffes zwischen Sauerstoff und Chlor statt; als z. B. auf 100 Vol. $H_2 + O_2$ 9,08 Vol. Cl_2 kamen, bildeten sich 17,37, als 95,83 Vol. Cl_2 angewandt wurden, bildeten sich 92,44 Vol. HCl. Das GULDBERG-WAAGE'sche Gesetz, das Vf. anzuwenden versucht, findet sich annähernd bestätigt, indem das Produkt aus der Zahl der Moleküle der Salzsäure und des Sauerstoffes, dividiert durch das Prod. der Zahl der Moleküle des Wasserstoffes u. des Chlors, einen Wert giebt, der relativ nicht bedeutend um 23 schwankt. (ZP. **9**. 673—97. Lab. Tübingen.) NERNST.

Boris Weinberg, *Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur.* Es wurde die Kraft bestimmt, welche zur Loreifsung eines Kupferringes von einer benetzenden Wasserfläche erforderlich war; die Beschaffenheit der Oberfläche des Wassers war von grofsem Einfluſs auf das Resultat, und mufs daher auf ihre Reinigung besonderer Wert gelegt werden.

Das Mittel der früheren Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten ε der Kapillaritätskonstante und ε desjenigen der Oberflächenspannung beträgt nach den Rechnungen des Vfs.:

$$\varepsilon = 0{,}002000 \qquad \text{und} \qquad \varepsilon = 0{,}002325$$

während nach seinen eigenen Bestimmungen:

$$\varepsilon = 0{,}001975 \qquad \text{und} \qquad \varepsilon = 0{,}002254$$

für den Zwischenraum von 0—70° sich ergiebt. Die absolute Gröfse der Kapillaritätskonstante findet Vf. zu 16,3 qmm, etwas gröfser als das Mittel der bisherigen Bestimmungen (15,4), was sich vermutlich durch die gröfsere Reinheit der vom Vf. benutzten Wasserflächen erklärt. (ZP. **10**. 34—50. 29/7. Lab. Petersburg.) NERNST.

Uno Collan, *Beitrag zur Kenntnis der Autokatalyse.* Es wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit der Oxymethylbenzoësäure in wss. Lsg. in Phtalid bei 25° acidimetrisch verfolgt; diese Reaktion geht vollständig vor sich, gehorcht aber nicht der Gleichung unimolekularer Rkk., weil das H-Ion der Säure selber katalytisch beschleunigend wirkt. (*Autokatalyse*, siehe OSTWALD **91**. I. 486.) Setzt man den jeweiligen Dissociationszustand in Rechnung, so läfst sich ein vorzüglicher Anschluſs an die Erfahrung erzielen, und in der gleichen Weise gelingt es dem Vf., den beschleunigenden Einfluſs des Zusatzes einer Säure von genau der gleichen Stärke, wie die Oxymethylbenzoësäure, nämlich der Glykolsäure, rechnerisch vorherzusagen; die zugesetzte Säure wurde deshalb von gleicher Stärke gewählt, weil in diesem Falle die Rechnung relativ einfach wird. (ZP. **10**. 130—40. 29/7. [April.] Helsingfors.) NERNST.

G. Gore, *Chemisches Gleichgewicht in Elektrolyten.* Es wurden die elektromotorischen Kräfte von Kombinationen Zn-Pt oder Al-Pt bei Anwendung eines Gemisches zweier oder mehrerer Salzlsgg. als elektrolytischer Fll. gemessen. Je nachdem alsbald nach dem Eintauchen der Elektroden ein konstanter Wert der elektromotorischen Kraft beobachtet wurde oder nicht, nimmt Vf. an, daſs der „chemische Gleichgewichtszustand" sich schnell herstellt oder nicht; auf die Frage, inwieweit die beobachteten zeitlichen Variationen der elektromotorischen Kraft auf sekundäre Veränderungen, welche metallische Elektroden bekanntermafsen in elektrolytischen Lsg. häufig er-

fahren, zurückzuführen seien, geht Vf. nicht ein. Erhöhung der Temperatur beschleunigte stets das Eintreten der Konstanz. Bei Ggw. von freien Halogenen (welche die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden verändern! D. Ref.) tritt die Konstanz sehr allmählich ein; für die Geschwindigkeit, mit welcher sie erreicht wird, soll die Bewegungsfreiheit der Halogenmoleküle maſsgebend sein (vergl. auch **92**. I. 770). (PMg. [5.] **33**. 342—51.) NERNST.

Berthelot, *Neue Beobachtungen über die kalorimetrische Bombe.* Bei festen und flüssigen Verbb. muſs das Verhältnis zwischen der brennbaren Substanz und dem Sauerstoff so sein, daſs das nach der Verbrennung vorhandene Gas noch 60 Volumprozente freien O enthält, anderenfalls findet man noch unverbrannte Gase, namentlich CO. Die Bedingungen zur Verbrennung eines Gases sind andere. Um die höchste Temperatur zu erreichen, muſs im Gegenteil der O genau äquivalent mit dem brennbaren Gase sein, und die Praxis der Eudiometrie zeigt, daſs unter dieser Bedingung die Verbrennung immer total ist, wenn die inaktiven Gase nicht in zu beträchtlicher Menge vorhanden sind. Wenn die brennbaren Gase unter normalem Drucke eingeführt sind, würde der Druck von 25 Sauerstoffatmosphären sogar übermäſsig sein, und die Verbrennung würde Gefahr laufen, unvollständig zu bleiben. Es ist einleuchtend, daſs der günstigste Druck für den O, den man zu dem in der Bombe vorhandenen Gas zufügen muſs, je nach dessen Zus. verschieden ist. Nimmt man an, daſs diese im voraus bekannt ist, so kann man das verlangte Volum des O berechnen und mit einem geringen Überschuſs sehr annähernd einführen, indem man den Druck mit Hilfe eines Spezialmanometers reguliert, das in Zehntelatmosphären eingeteilt ist. Hat man eine flüssige verbrennliche Substanz, deren Dampf bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Spannung hat, so ist man Fehlern insofern ausgesetzt, als die Verbrennung der Verb. sich in zwei verschiedenen Zuständen vollzieht, d. h. einmal im flüssigen und dann im dampfförmigen Zustande. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, hat Vf. früher die flüchtige Verb. vollständig in Dampf verwandelt, was sich nur auf Verbb. von beträchtlicher Dampfspannung anwenden läſst. Gegenwärtig zieht es der Vf. vor, mit der vollständig flüssigen Verb. zu arbeiten, was man erreicht, indem man die Verb. in ein geschlossenes Gefäſs bringt. Vf. hat die hierzu nötigen Dispositionen bereits ausführlich in einer von ihm, MATIGNON und PETIT vor mehreren Jahren gemachten Mitteilung beschrieben. (Cr. **115**. 201—3. [25/7.*].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

C. Meineke, *Untersuchungen über die Wasseranziehung durch Jod.* Die Frage, ob Jod hygroskopisch ist, ist von Wichtigkeit für die Anwendung desselben als Ausgangskörper bei der jodometrischen Analyse. Es wurde zur Entscheidung dieser Frage frisch sublimiertes, pulveriges oder tafelförmiges Jod teils über H_2SO_4, teils an der Luft und teils über W. aufbewahrt, und der Wirkungswert gewogener Mengen der verschiedenen Präparate gegen Thiosulfatlsg. wurde von Zeit zu Zeit festgestellt. Die Wasseranziehung in den ersten 5 Tagen liegt innerhalb der Fehlergrenzen und wird erst bei längerer Aufbewahrung in der Laboratoriumsluft gröſser. Selbst über W. lange Zeit aufbewahrt, kann pulverförmiges Jod um 0,1% Feuchtigkeit absorbieren, blätteriges sogar nur 0,05%. Aufbewahrung in verschlossenen Gläsern ohne besondere Vorsichtsmaſsregeln bei den Wägungen genügt also, um das Jod wasserfrei zu erhalten. (ChZ. **16**. 1126—28. Wiesbaden. Lab. von SCHMITT. 6/8.) BODLÄNDER.

C. Meineke, *Eine einfache Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes in Jod.* E. OSTERMAYER leitet zur Bestimmung des Krystallwassers in leicht zers. org. J-haltigen Substanzen die Dämpfe von Jod u. W. mittels Luftstromes durch eine mit

Ag- u. Cu-Spiralen beschickte, mäfsig erwärmte Verbrennungsröhre u. läfst die von J befreiten W.-Dämpfe in Trockenröhren absorbieren. Das Verf. leistet bei relativ geringen J-Mengen gute Dienste, wird jedoch unbequem bei gröfseren J-Mengen, da dann die Spiralen sehr lang sein müssen. — Weit einfacher gelangt Vf. nach folgendem Verf. zum Ziele, bei dem die vom W.-Dampf mitgerissenen J-Dämpfe durch Ag-Pulver (Bezugsquelle: Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a/M.) gebunden werden.

Das J wird in eine trockene, 1 cm weite u. 6 cm lange Reagensröhre aus einem Wägegläschen geschüttet u. sofort mit mindestens der 4—5fachen Menge ausgeglühten Ag-Pulvers überschichtet, die Röhre mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen u. entweder sofort oder, falls die Rk. schon bei Lufttemperatur eingeleitet ist, nach vollständigem Erkalten. Nunmehr erwärmt man die offene, in ein kleines Becherglas eingesetzte Röhre so mäfsig auf einer Asbestplatte, dafs nur eine ganz langsame AgJ-Bildung eintritt. Bei richtig geleiteter Arbeit bleiben die oberen Partien des Ag-Pulvers unverändert. Das an den k. Teilen der Röhre kondensierte W. wird nach vollständiger Absorption des J durch stärkeres Erhitzen vertrieben u. das Röhrchen mit aufgesetztem Glasstopfen erkalten gelassen. Ohne Anwendung eines Saugapp. läfst sich das W. auch quantitativ in eine auf die Zers.-Röhre aufgeschliffene $CaCl_2$- oder P_2O_5-Röhre übertreiben u. direkt wägen. — Resultate durchaus genau. — Auch der W.-Gehalt in Cl- u. Br-haltigem J läfst sich auf diese Weise genau ermitteln. CN-haltiges J liefert dagegen ungenaue Resultate infolge partieller Bildung von JCN, das sich über dem Ag als krystallinischer Beschlag absetzt. (ChZ. 16. 1149—50. Wiesbaden. Schmitt's Labor.) HEFELMANN.

Henri Moissan, *Bortrisulfid.* Man kann das Borsulfid auf folgende Art darstellen: 1. *Durch Einw. von Borjodid auf Schwefel*, wobei man zuletzt auf mehr als 440° erhitzt, um Schwefel und Jod zu verflüchtigen. Das so dargestellte Sulfid enthält immer etwas Schwefel. 2. *Durch Einwirkung von Schwefel auf Bor.* Amorphes Bor brennt im Schwefeldampfe bei 610°, die Rk. ist indes unvollständig, das Sulfid bedeckt das nicht angegriffene Bor u. verhindert die vollständige Umwandlung. Man mufs das Bor in einem Porzellanschiffchen im Porzellanrohre auf 1200° erhitzen und Schwefeldämpfe darüber leiten, deren Zutritt zum Bor man durch einen langsamen H-Strom reguliert. Das Bor brennt, und das Sulfid destilliert ab, ohne die Rk. zu hindern. Dasselbe bildet eine gelbe krystallinische M. vom Ansehen des Schwefels. Das Präparat enthält viel überschüssigen S, den man zum gröfsten Teile durch Destillation beseitigen kann, trotzdem bleibt noch mehr Schwefel zurück, als dem Trisulfid entspricht, weil sich etwas beständiges Pentasulfid gebildet hat. 3. *Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf reines Bor.* Die Einw. erfolgt bei Hellrotglut und die Methode giebt ausgezeichnete Resultate. Die Ausbeute ist theoretisch und das Trisulfid bildet leichte, mikroskopische, weifse Krystalle, die sich mit W. ohne Abscheidung von S zers. 4. Durch *Einwirkung von reinem und trocknem Schwefelkohlenstoff auf Bor* bei lebhafter Rotglut. Der Kohlenstoff bleibt dabei zurück. 5. *Durch Einwirkung von Sulfiden auf Bor.* Die Sulfide von Zinn, Arsen und Antimon reagieren bei Rotglut auf amorphes Bor und geben Borsulfid unter Freiwerden der Metalloïde.

Das Borsulfid bildet durch Kondensation seiner Dämpfe feine, weifse, sehr veränderliche Nadeln, die beim Erhitzen zuerst teigig wurden und dann schm. Es beginnt bei 310° zu schm. Sein D. ist wegen der Feuchtigkeit der Luft schwierig zu bestimmen und ist ungefähr 1,55. Das Bortrisulfid ist in den meisten Mitteln unl., es l. sich etwas in Phosphortrichlorid und scheidet sich daraus in feinen Nadeln ab. Bei Gegenwart von Chlorschwefel ist die Löslichkeit gröfser, aber beim Abkühlen scheidet sich nichts wieder ab. Wasserstoff reduziert Bortrisulfid nicht. In einer

Atmosphäre von Cl brennt das Sulfid zu Borchlorid und Chlorschwefel, und beide Chloride bilden ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, bei —23° festes Doppelchlorid, aus Bortrichlorid und Schwefeltetrachlorid bestehend. Brom wirkt in der Kälte nicht auf das Trisulfid, bei Erhöhung der Temperatur erfolgt lebhafte Rk. und Bildung der analogen Verb. Mit Jod gemischt und auf den F. gebracht, bleibt das Trisulfid unverändert. Im Sauerstoffstrome verbrennt das Trisulfid mit grüner Flamme. Die entstehende Borsäure begrenzt die Rk. Schwefel l. sich in jedem Verhältnis in dem Trisulfid, ein Teil desselben bildet mit dem Trisulfid eine wirkliche Verb., Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff und Silicium sind auf das Trisulfid ohne Einw.

Metalle, wie K, Na, Mg, Al, zers. das Trisulfid mit Bildung von Metallsulfid, zum Teil auch von Metallborüren, Fe, Ag, Zn, Cu und Hg geben keine Rk. W. zers. in Borsäure und Schwefelwasserstoff. Trockenes Ammoniakgas verbindet sich unter starker Wärmeentwickelung. Es entsteht ein gelbes Pulver, das bei Temperaturerhöhung einen weifsen Rückstand hinterläfst, der mit wss. Kali Ammoniak entwickelt. In Stickstoffdioxyd brennt das Trisulfid mit grüner Flamme und bildet Borsäure und Schwefel, in den Dämpfen von untersalpetriger Säure entsteht noch leichter Borsäure und Schwefelsäureanhydrid. Gasförmiger HCl verwandelt das Trisulfid bei 400° in Borchlorid und H_2S. Jodwasserstoff ist ohne Einw. Die Chloride von P, As und S geben mit Bortrisulfid Doppelchloride. Organische Verbb. reagieren energisch auf Bortrisulfid, wobei sich häufig H_2S entwickelt. (Cr. **115**. 203—8. [25/7.*].)
SACHSSE.

Henri Moissan, *Borpentasulfid.* In seiner letzten Mitteilung (s. vorst. Ref.) hat Vf. gezeigt, dafs man Bortrisulfid erhält, wenn man Schwefel bei Dunkelrotglut auf Borjodid einwirken läfst. Läfst man bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelkohlenstoff-Lsg. beide Substanzen auf einander wirken, so erhält man das Pentasulfid in Krystallen. Dasselbe schm. bei 390°, ohne vorher, wie das bei 310° schm. Trisulfid teigig zu werden. Mit W. zers. sich das Pentasulfid in Borsäure, H_2S und freien Schwefel. Mit A. reagiert das Pentasulfid wie das Trisulfid, es scheidet sich aber dabei ebenfalls reichlich Schwefel ab. Erhitzt man das Pentasulfid im Vakuum auf feinen F., so zers. es sich in S und Trisulfid, das nun ohne Abscheidung von S durch W. zers. wird. Durch Hg und Ag wird das Pentasulfid leicht in Metallsulfid und Bortrisulfid zers., während das Trisulfid gegen diese Metalle widerstandsfähig ist. Das D. das Pentasulfids ist 1,85. Dasselbe konnte noch nicht absolut rein erhalten werden. (Cr. **115**. 271—73. [1/8.*].)
SACHSSE.

T. Klobb, *Mineralisierende Wirkung des Ammoniumsulfats.* Vf. hat früher (**92**. I. 810) gezeigt, dafs man durch Erhitzen von Metalloxyden oder metallischen Sulfaten mit überschüssigem Ammoniumsulfat gewisse wasserfreie Sulfate krystallisiert erhalten kann. Auch gefälltes Bleisulfat läfst sich auf diese Weise krystallinisch erhalten. Allgemein scheint das Ammoniumsulfat mit den Metallsulfaten transitorische Verbb. zu geben. Je nach der Temperatur erhält man z. B. mit Kupfersulfat: 1. ein Doppelsulfat $2SO_4Cu.SO_4(NH_4)_2$, 2. das Sulfat $CuSO_4$, 3. das basische Sulfat $2CuO.SO_4$, endlich Kupferoxyd. Das Doppelsulfat bildet durchscheinende, blafsgrüne Prismen von ungefähr 1 mm Länge, D. 2,85, die sich in W. leicht l. und sich mit A. von 90° langsam, ohne sich zu l., färben. Das Sulfat $CuSO_4$ bildet prismatische Krystalle von 0,2 bis 0,4 mm Länge, D. 3,78. Das basische Sulfat ist ein gelbbraunes Pulver, D. 4,21, das die krystallinische Beschaffenheit des neutralen Sulfats behalten hat. Das zuletzt entstehende Kupferoxyd ist ein krystallinisches Pulver, D. 6,36. (Cr. **115**. 230—32. [25/7.*].)
SACHSSE.

E. Nickel, *Zur Graphochemie des Glases.* Die Zus. des Kalknatronglases läfst sich unterordnen unter die Formel:

$$mNa_2O + nCaO + pSiO_2;$$

Vf. sucht die Resultate der Analysen übersichtlich in der Weise darzustellen, dafs er graphisch (woher die Bezeichnung „Graphochemie") den Bruch $\frac{m}{n}$ als Abszisse, das „Sauerstoffverhältnis" $\frac{p}{m+n}$ als Ordinate aufträgt. Wegen der Zeichnung u. Zusammenstellung der Analysen mufs auf das Original verwiesen werden. Eine Normalformel läfst sich vor der Hand nicht aufstellen. Das obige graphische Verfahren läfst sich erweitern auf Gläser, die auch Kali, Blei etc. enthalten. (ZP. **9**. 709 bis 712. Berlin.) NERNST.

H. L. Wells, H. L. Wheeler u. **S. L. Penfield**, *Über Trihalogenverbindungen des Rubidiums und Kaliums.* (ZAnorg. I. 442—56; C. **92**. II. 151.) ARENDT.

Barthe und **Falières**, *Vollständige Abscheidung des Baryts aus Strontiansalzen.* Vff. verteidigen ihr Verf. (**92**. I. 520) gegen eine Kritik, die J. CANNEPIN (Union pharmaceutique 1892, 1) an demselben geübt hat. (BPar. **7**. 473—75. 20/7.) SACHSE.

J. Pionchon, *Spezifische u. Schmelzwärme des Aluminiums.* Die Wärmemenge, deren es zur Erwärmung eines g Al von 0 bis t° bedarf, beträgt:

$$g = 0{,}393\,t - \frac{291{,}86\,t}{1517{,}8 + t},$$

und zwar gilt diese Formel bis 580°; bei Temperaturen von 630—800° beträgt sie:

$$g = 0{,}308\,t - 46{,}9.$$

Die Schmelzung beginnt bei 580° u. ist vollendet bei 628°; vor der eigentlichen Verflüssigung bekommt das Metall körnige Struktur und wird bröcklig, wie feuchter Sand. Dies ist beim Schmieden des Al zu beachten, u. es ist die Erwärmung nicht weiter zu treiben, als bis ein auf das Metall gebrachter Tropfen Schmieröl sich völlig verflüchtigt hat.

Die spezifische Wärme des festen Al beträgt kurz vor dem F. 0,2894, nach völliger Verflüssigung 0,308, ist also nur wenig verschieden. Die Schmelzwärme beträgt 80 cal., ist also exceptionell grofs und zufällig gleich der des Wassers, woraus sich die bekannte Langsamkeit erklärt, mit der fl. Al erstarrt oder festes Al schmilzt. (Cr. **115**. 162—65.) NERNST.

Gerhard Krüss und **Hermann Moraht**, *Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden.* Den Beobachtungen der Vff. (**89**. II. 739. 808. **90**. II. 989) wonach die spektrophotometrische Bestimmung des Eisens mittels der Rhodanidreaktion zu keinen genauen Resultaten führt, weil das Lichtschwächungsvermögen zweier Rhodaneisenlsgg. nicht der Konzentration dieser Lsgg. proportional ist, scheinen die Angaben von LAPICQUE (**92**. I. 544) zu widersprechen, wonach sich der Eisengehalt auf diesem Wege kolorimetrisch gut bestimmen läfst. Indessen ist der Widerspruch nur scheinbar vorhanden, weil LAPICQUE kolorimetrisch ohne Benutzung des Spektroskops gearbeitet hat, und weil er genaue Resultate nur bei Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen, namentlich bei Anwendung konstanter Mengen Rhodansalz und W. erhalten hat. — Die Vff. hatten früher angegeben, dafs das Maximum der Dunkelfärbung gerade bei Zusatz von 12 Mol. Alkalirhodanid auf 1 Mol. Ferrisalz eintritt, wobei sich die Verb. $Fe(CNS)_3.9KCNS$ bildet. Auch bei neueren Verss. zeigte sich dieses Verhalten in einigen Fällen, in anderen aber bestätigte sich ihnen die Beobachtung von MAGNANINI (**92**. I. 117), dafs der Zusatz von 12 Mol. Rhodankali auf 1 Mol. Eisen nicht genüge, um alles Eisen in die rotgefärbte Verb. überzuführen. (ZAnorg. I. 399—404. München. Lab. der Akad. der Wissensch.) BODLÄNDER.

A. Terreil, *Krystallisiertes basisches Zinknitrat.* Man behandelt überschüssiges metallisches Zink 1—2 Stunden lang mit einer sd. Lsg. von Zinknitrat. Wenn man dann bei gelinder Wärme eindampft, erhält man zuletzt eine sirupförmige M., die beim Erkalten gesteht. Behandelt man dieselbe mit k. W., so l. dieses neutrales Nitrat auf und läfst das in feinen Nadeln krystallisierte basische Sulfat zurück, das durch Auswaschen mit k. W. gereinigt wird. In der Wärme verliert das basische Nitrat zunächst sein W. und dann Salpetersäure und hinterläfst Zinkoxyd in den Krystallformen des Salzes. Zus. $5ZnO.NO_5.5HO$. (BPar. **7**. 553—54. 20/7.) SACHSSE.

Granger, *Krystallisiertes Quecksilberphosphid,* Vf. liefs Phosphorhalogenverbb. nicht allein auf Quecksilber, sondern auch auf andere Metalle einwirken. Die Resultate mit den letzteren werden später veröffentlicht. Läfst man in geschlossenen Röhren Quecksilber und Phosphorjodid zwischen 275—300° einwirken, so erhält man Jodquecksilber und Quecksilberphosphid. Das Jodid wird mit Jodkalium ausgewaschen. Dabei bleiben schöne, metallisch glänzende Krystalle zurück, die rhomboedrisch sind und die Zus. Hg_3P_2 haben. Sie sind in der Kälte unveränderlich, zers. sich aber in der Wärme in P und Hg und entzünden sich beim Erhitzen an der Luft. Salpetersäure u. Salzsäure sind ohne Einw., Königswasser l. die Krystalle leicht auf. Man kann das Phosphid auch darstellen, indem man Jodphosphor über Hg leitet, das auf 250° erhitzt ist, das Phosphid sublimiert gleichzeitig mit dem entstandenen Quecksilberjodid, und die Trennung beider Produkte ist umständlich. (Cr. **115**. 229—30. [25/7.*].) SACHSSE.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens,** *Nitrierte Metalle.* Die oxydierenden Eigenschaften des Stickstoffdioxyds sind gröfser, als die des Stickoxyds (vgl. **92**. II. 202. 303), MnO, TiO_2, WO_2 und Va_2O_3 werden dadurch rasch oxydiert, Cu_2O, das in NO unveränderlich ist, wird durch NO_2 in CuO umgewandelt. Aluminiumfeilspäne werden durch NO_2 selbst bei 500° nicht wahrnehmbar oxydiert, Magnesium reagiert erst bei Dunkelrotglut unter lebhafter Verbrennung. Zink oxydiert sich bei 300° regelmäfsig. Blei oxydiert sich langsam von 200° an und bildet ein weifses Prod., aus basischem Nitrat bestehend. Die durch H reduzierten Metalle wirken verschieden. Ni reagiert bei 250° unter Erglühen und giebt NiO, Eisen reagiert bei 350° und giebt Fe_2O_3, Kobalt verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur zu Co_4O_5, Kupfer verbrennt bei 250° zu CuO, giebt aber schon in der Kälte eine eigentümliche Verb., die Vf. mit anderen ähnlichen Verbb. als *nitrierte Metalle* bezeichnet. Bei der Absorption von NO_2 durch reduziertes Cu in der Kälte findet sehr wahrnehmbare Wärmeentwickelung statt, und es entsteht eine kastanienbraune Substanz von der Zus. Cu_2NO_2. Mit W. reagiert die Verb. heftig und entwickelt NO, wobei eine Fl. entsteht, die Kupfernitrat mit etwas Nitrit enthält. Als Rückstand bleibt fast reines Kupfer. Im trocknen N-Strome erhitzt, entwickelt die Verb. NO_2, und es bleibt Cu mit etwas CuO zurück. In einer geschlossenen Röhre erfolgt dieselbe Rk., man kann in dem kalten Teile des Rohres das NO_2 verflüssigen. Beim Abkühlen wird das NO_2 wieder von dem Cu absorbiert. Zur Darst. des *Nitrokupfers* mufs das NO_2 frei von Salpetersäure sein. Man erreicht dies, wenn man dasselbe erst über Bleiglätte, dann über Phosphorsäureanhydrid gehen läfst. Das letzte hält das W. zurück, das bei der Einw. von Salpetersäure auf die Bleiglätte entsteht.

Reduziertes Kobalt brennt, wie oben bemerkt, bei gewöhnlicher Temperatur im NO_2. Verdünnt man dasselbe aber mit N, so erhält man ebenfalls unter Wärmeentwickelung *Nitrokobalt,* Co_2NO_2. Die Einw. desselben auf W. ist aufserordentlich lebhaft, man erhält viel weniger Gas als bei der Cu-Verb., die Lsg. enthält Co-Nitrat mit etwas Nitrit, als Rückstand bleibt etwas basisches Nitrit vermischt mit metallischem Kobalt. (Cr. **115**. 236—39. [25/7.*].) SACHSSE.

L. Marchlewski u. **J. Sachs**, *Eine neue Bildungsweise basischer Kupfersulfate.* Beim Erhitzen einer gesättigten Verb. von Kupfersulfat mit Dimethylanilin, Diäthylanilin und Chinolin auf dem Wasserbade entstehen blaugrüne Ndd. von basischen Kupfersulfaten. Die Ndd., die durch Einw. von Dimethyl- und Diäthylanilin entstehen, sind identisch und haben die Zus. $6CuO.2SO_3.5H_2O$. Dieser Körper ist schon mehrfach auf anderen Wegen erhalten worden; er besitzt eine schöne blaugrüne Farbe und erleidet bei 270° keine Gewichtsveränderung. Neu ist die durch Einw. von Chinolin entstehende Verb. von der Formel $8CuO.3SO_3.10H_2O$; sie besitzt hellgrüne Farbe und wird schon bei 200° zersetzt. (ZAnorg **1**. 405—6. Zürich. Lab. d. Polytechnikums.) BODLÄNDER.

H. N. Morse und **H. C. Jones**, *Eine Neubestimmung des Atomgewichtes vom Kadmium.* Zur Darst. von reinem Kadmium wurde das Metall der Dest. im Vakuum unterworfen in ähnlicher Weise, wie dies MORSE und BURTON (**88**. 1167) beim Zink und BURTON und VORCE (**91**. I. 134) beim Magnesium gethan hatten. Erst nach fünfmaliger Dest. war das Metall vollkommen frei von Arsenik, während PARTRIDGE (**90**. II. 989) angiebt, es schon nach zweimaliger Dest. rein erhalten zu haben. Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte durch Überführung gewogener Mengen in das Nitrat und dieses durch Erhitzung bis zur Gewichtskonstanz in Kadmiumoxyd. Die Reduktion des letzteren und Verflüchtigung von Metall infolge der Einw. von reduzierenden Flammgasen war durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen. Nach erfolgter Auswage des Oxyds wurde die Abwesenheit von Stickstoffverbb. in denselben durch Prüfung mit Jodkalium u. HCl festgestellt. In zehn Bestimmungen ergab sich das Atomgewicht des Kadmiums, bezogen auf O = 16 im Maximum zu 112,086, im Minimum zu 112,053, im Mittel zu 112,0705, in naher Übereinstimmung mit den durch von HAUER und LENSSEN erhaltenen Werten 111,940 und 112,067. Für O = 15,96 ist der Mittelwert 111,7904.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Metall in das Oxalat übergeführt und gewogene Menge des bei 150° getrockneten Salzes wurden durch Erhitzung in das Oxyd verwandelt, welches ausgewogen wurde. Das Verhältnis von $CdC_2O_4 : CdO$ war 8,463 16 : 5,416 75, woraus sich bei O = 16, C = 12,001 ergab als Maximum von 5 Verss. 112,051, als Minimum 111,981 und als Mittel 112,025. PORTRIDGE hatte als Mittelwert 111,809, LENSSEN 112,036 erhalten. Die Vff. sind geneigt, der ersten Methode gröfsere Zuverlässigkeit beizulegen, weil sie einfach ist, direkt das Verhältnis von Cd : O ergiebt, und weil die gewogenen Substanzen nicht hygroskopisch sind. Die Oxalatmethode ist komplizierter, und ihre Ergebnisse sind von dem Atomgewicht des Kohlenstoffs abhängig; auch ist das Oxalat sehr hygroskopisch, und bei der Erhitzung ist die Gefahr der Reduktion zu, und der Verflüchtigung von Metall gröfser.

Die Vff. geben eine kritische Zusamenstellung der für das Atomgewicht des Kadmiums vorliegenden Bestimmungen. Bezogen auf O = 16 wurde gefunden:

STROMEYER	VON HAUER	DUMAS	LENSSEN	HUNTINGTON u. COOKE	
1818	1857	1859	1860	1882	
	S = 32,059	Ag = 107,93	C = 12,003	Ag = 107,93	
		Cl = 35,45		Br = 79,95	
111,483	111,935—111,940	112,007—112,476	112,043—112,067	112,239—112,245	

PARTRIDGE I		PARTRIDGE II		PARTRIDGE III		MORSE und JONES	
1890		1890		1890		I	II
C = 11,003	S = 32,059	C = 12,003	S = 32,059	C = 12,003	S = 32,059		C = 12,003
111,816		111,727		111,610		112,0706	112,032

(AmCh. **14**. 261—73. JOHNS HOPKINS Univ. April.) BODLÄNDER.

George H. Williams, *Notiz über Krystalle von metallischem Kadmium.* Die durch Dest. des Metalls im Vakuum erhaltenen Krystalle erreichen zuweilen eine beträchtliche Gröfse, sind aber dann tonnenförmig gewölbt und nicht meſsbar. Nur an einem ganz kleinen Krystall, an dem P, 0P und ∞P ausgebildet waren, konnte das Axenverhältnis festgestellt werden. Die Krystalle sind hexagonal mit dem Verhältnis a : c = 1 : 1,6554 und stehen dadurch dem hexagonal holoedrisch krystallisierenden Zink, Beryllium und Magnesium sehr nahe, deren c-Axen bezogen auf a = 1 sind: 1,356 425, 1,5802 u. 1,6202. Hemiëdrische Ausbildung wurde an keinem Krystall wahrgenommen, wohl aber an den meisten eine hemimorphe Ausbildung. Die Krystalle des Kadmiums zeigen dieselben Kohäsionserscheinungen, wie die des Zinks; preſst man einen Krystall mit der Pinzette zusammen, so entsteht eine Streifung parallel 0P und zwei andere Streifensysteme, die einen Winkel von 85° einschlieſsen u. um 47,5° gegen die Basis geneigt sind. (AmCh. **14**. 273—76; Johns Hopkin's Univ. April.) Bodländer.

H. N. Morse und **John White jun.**, *Der Transport von festen Körpern in einem Vakuum durch Metalldämpfe.* Die Vff. haben früher (**89**. II. 243. 313) beobachtet, daſs Zink- u. Kadmiumoxyd, wenn sie zusammen mit Zink oder Kadmium im Vakuum erhitzt werden, sich verflüchtigen, und haben diese Beobachtung dahin gedeutet, daſs die Oxyde sich in Ggw. des Metalls in Metall u. Sauerstoff dissociieren. Es wurde bei diesen Verss. in der That eine geringe Menge eines Gases erhalten, das in Kalilauge nicht, wohl aber in pyrogallussaurem Kali absorbiert wurde und daher für Sauerstoff angesehen wurde. Neuere Verss. ergaben aber, daſs jenes Gas Stickoxyd ist, welches entwickelt wurde, weil die durch Glühen der Nitrate hergestellten Oxyde hartnäckig etwas davon zurückhalten und erst im Vakuum abgeben. Der als Verflüchtigung gedeutete Transport der Oxyde ist nur ein mechanischer und kann durch Einschaltung eines Asbestpfropfens verhindert werden. Auch andere Substanzen, wie Bariumcarbonat oder Porzellanpulver, erleiden unter den gleichen Bedingungen einen gleichen mechanischen Transport wie die Oxyde oder Sulfide. Mit den Beobachtungen ziehen die Vff. auch die frühere Deutung derselben zurück. (AmCh. **14**. 314—15. April.) Bodländer.

E. Péchard, *Bildungswärme der Übermolybdänsäure und deren Salze.* (Vgl. **92**. II. 206.) Die Unters. erfordert zunächst die Kenntnis der Bildungswärmen der neutralen oder sauren Molybdate. Ein Mol. Molybdänsäure entwickelt bei der Leg. in verd. Natron 24,2 Cal., in verd. Kali 24 Cal. Beide Zahlen sind niedriger als die, welche dieselben Alkalien mit starken Säuren geben, aber höher als die, welche die CO_2 giebt. In der That treibt die Molybdänsäure in der Kälte CO_2 aus. Überschüssige Schwefelsäure treibt fast alle Molybdänsäure aus den Molybdaten aus. Die Molybdänsäure scheidet sich aus verd. Legg. nicht ab, weil sich ein sehr saures Molybdat bildet, das zu seiner Bildung 0,6 Cal braucht. Die Einw. von Natron auf dieses Salz giebt zunächst Dimolybdat mit Entwickelung von 10,9 Cal., dann neutrales Molybdat mit Entwickelung von 13,2 Cal. Die Bildung der Übermolybdänsäure durch Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Leg. absorbiert —15,9 Cal., die durch die Zers. des Wasserstoffsuperoxyds geliefert werden. (Cr. **115**. 227—29. [25/7.*].) Sachsse.

F. Kehrmann, *Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. III. Abhandlung.* (Forts. zu **91**. II. 525.) Der Vf. giebt nach einem historischen Überblick eine Darst. seiner Ergebnisse, über die zum Teil schon früher berichtet worden ist. Von denjenigen Säuren, die isoliert u. analysiert werden konnten, werden beschrieben die Phosphorwolframsäure mit 24 Wolframatomen, $3H_2O.P_2O_5.24WO_3$ + aq. (vgl. Kehrmann und Freinkel, **91**. II. 525), ferner die Phosphorwolframsäure mit 18 Wolframatomen, $3H_2O.P_2O_5.18WO_3$ + aq., welche früher (**87**. 1017) vom Vf. als

Phosphorluteowolframsäure bezeichnet wurde, und der damals die irrtümliche Formel $H_3P.W_8O_{28}$ + aq. beigelegt wurde. Die von LEFORT als Metaluteowolframsäure bezeichnete Verb. ist keine Säure, sondern das Natriumsalz der Säure mit 18 Wolframatomen von der Formel $3Na_2O.P_2O_5.18WO_3$ + aq. Über die Phosphorwolframsäure mit 22 Wolframatomen, $7H_2O.P_2O_5.22WO_3$ + aq., und über die mit 21 Atomen Wolfram vgl. **91**. II. 525. Das Natriumsalz einer Säure mit 7 Atomen Wolfram, $3H_2O.P_2O_5.7WO_3$ + aq., entsteht, wenn man eine möglichst gesättigte Lösung von Na_2WO_4 in W. in der Kälte mit wss. Phosphorsäure bis zum Eintritt deutlich saurer Rk. versetzt und die sirupdicke Fl. monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst. Die Unters. dieser Salzreihe ist noch nicht abgeschlossen.

Aufser diesen hat der Vf. noch 6 Salzreihen bisher unbekannter Zus. erhalten. Eine Salzreihe, *a*, bildet sich durch Einw. überschüssiger Essigsäure auf ein Gemisch gleicher Mol. Na_2WO_4 und Natriumphosphat. Aus der Lsg. des Kaliumsalzes der Reihe *a* in wenig k. W. entstehen auf Zusatz von verd. H_2SO_4 beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 ll. Krystalle eines Kalisalzes *b*. Letzteres geht, wenn man eine kochende konz. Lsg. mit HCl oder H_3PO_4 bis zur stark sauren Rk. versetzt, in ein Kaliumsalz *c* über, welches vielleicht mit dem Kaliumsalz der Säure mit 21 Atomen Wolfram identisch ist. Versetzt man eine k. konz. Lsg. des Kaliumsalzes *b* mit einer Lsg. von Kaliumacetat, so entsteht ein wl. Kaliumsalz *d*, das in glänzenden, dreiseitigen Pyramiden krystallisiert und durch verd. HCl wieder in das Kaliumsalz *b* zurückverwandelt wird. Vielleicht ist *b* ein saures, *d* ein neutrales Salz derselben Säure. Als Nebenprod. der Darst. des normalen Ammoniumsalzes der Säure mit 18 Atomen Wolfram entsteht ein gut krystallisierendes hellgelbes Ammoniumsalz *e*. Durch Einw. von Kaliumcarbonat auf eine sd. konz. Lsg. des Kaliumsalzes der Säure mit 18 Atomen Wolfram erhält man Salze einer Reihe *f*, deren Zus. nach früheren Analysen (**87**. 1017) als $5RO.P_2O_5.16WO_3$ + aq. angegeben wurde. Die Unters. dieser Salze mufs wiederholt werden. — Der Vf. hält es noch nicht für angebracht, Strukturformeln für die komplexen Säuren aufzustellen, bis die Spaltungsvorgänge derselben besser experimentell geklärt sind. (ZAnorg. **1**. 423—41; Aachen.) BODL.

Georges Guillemin, *Mikroskopische Analyse von Legierungen.* Ätzt man eine polierte Oberfläche einer Legierung mit verd. Salpetersäure oder unter Einw. eines schwachen elektrischen Stroms mit Schwefelsäure, und unters. man dann die Fläche u. d. Mikr., so erhält man Bilder, die je nach der Natur der Legierung sich ändern, aber für eine bestimmte Legierung unveränderlich sind. Aus der Beschaffenheit dieser Bilder kann man, wie Vf. zeigt, die Natur der Legierung bestimmen und auch bezüglich der Herstellung der Legierung Schlüsse ziehen. (Cr. **115**. 232—34. [25/7.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

Edward H. Keiser, *Die Zusammensetzung der explosiven Kupfer- und Silberverbindungen des Acetylens.* Über die Zus. der Verbb., die beim Einleiten von Acetylen in ammoniakalische Lsgg. von Kupferchlorür und von Chlorsilber entstehen, liegen sehr verschiedene Angaben vor. Der Vf. stellte die *Silberverbindung* dar, indem er Acetylen aus Äthylenbromid und Kalilauge bereitete, in Kalilauge wusch und in ammoniakalische Silbernitratlsg. einleitete. Da sich der Nd. im Lichte schnell schwärzte, wurden besondere Vorsichtsmafsregeln ergriffen, um eine Zers. zu vermeiden. Der Nd. wurde erst mit ammoniakalischem, darauf mit reinem W., dann mit A. und mit Ä. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Der Silbergehalt betrug 89,31—89,44% in Proben, die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet

worden waren, 89,62% in einer bei 100° im Vakuum getrockneten Probe. Es erfordern die Formeln von:

Berthelot	Reboul	Miasnikoff	Blochmann	Keiser
$(C_2Ag_2H)_2O$	$(C_2AgH)_2Ag_2O$	$C_2H_2Ag_2$	$C_2H_2Ag_2O$	C_2Ag_2
86,74	86,74	89,25	83,71	89,99% Ag.

Für die Zus. des Nd. kommen also nur die Formeln $C_2H_2Ag_2$ und C_2Ag_2 in betracht. Um zu prüfen, ob Wasserstoff in der Verb. enthalten ist, wurde dieselbe im Vakuum durch Erhitzung explodiert und dann geprüft, ob sich Gas entwickelt hatte; es wurde aber bei der Explosion von 0,2225 g der Verb. nur 1 ccm eines Gases gewonnen, welches aus CO_2 bestand. Hätte die Verb. die Formel $C_2H_2Ag_2$, so hätten bei ihrer Zers. 24 ccm Wasserstoff entstehen müssen. Das Rohr, welches die Verb. enthielt, wurde vor und nach der Explosion gewogen; es hatte aber keinen Gewichtsverlust erlitten, und der schwarze Rückstand der Explosion bestand aus Kohlenstoff und Silber. Daraus folgt, daſs die Verb. die Zus. C_2Ag_2 besitzt.

Zur Darst. der *Kupferverbindung* wurde Acetylen bei Ausschluſs von Luft in ammoniakalische Kupferchlorürlsg. geleitet. Der Nd. enthielt 80,27—81,14% Kupfer; beim Lösen desselben in Säuren blieb immer etwas Kohlenstoff zurück, der wahrscheinlich infolge einer teilweisen Oxydation von Acetylen oder von Kupferacetylid durch Spuren von Sauerstoff abgeschieden worden war. Ganz vermeiden ließ sich diese Oxydation nicht. In der reinsten Form wurde das Kupferacetylid gewonnen, als Acetylen mit Kupferhydroxydul, das in W. suspendiert war, in Rk. gebracht wurde. Das rote Acetylid enthielt eine geringe Menge Kohle, deren Gewicht von dem der Einwage in Abzug gebracht wurde. Die Verb. enthielt dann 83,36—83,96% Cu, während den Formeln von:

Berthelot	Blochmann	Reboul	Keiser
$(C_2Cu_2H)_2O$	$C_2H_2Cu_2O$	C_2HCu	C_2Cu_2
79,3	75,1	71,7	84,08% Cu

entsprechen. Daſs kein Wasserstoff in der Verb. enthalten ist, wurde, wie beim Silberacetylid, durch Explosion im Vakuum und Wägung vor u. nach der Explosion nachgewiesen. Es entwickelte sich weder ein Gas, noch trat ein Gewichtsverlust ein; es war also weder Wasserstoff, noch Wasser in der Verb. enthalten, und es kommt mithin dem Kupferacetylid die Formel C_2Cu_2 zu. (AmCh. **14**. 285—90. April.)

Bodländer.

A. Combes und **Le Bel**, *Sekundärer Hexylalkohol aus Mannit.* Erlenmeyer hat den Mannit in Hexyljodid und dieses in einen sekundären A. umgewandelt. Diese Produkte sind inaktiv, obwohl sie ein asymmetrisches C-Atom besitzen und von einem aktiven Körper abstammen. Das Ziel der Vff. bei ihrer Arbeit war, zu untersuchen, ob dieser A. nicht aktiv gemacht werden kann. Zu diesem Zwecke wurde derselbe der Einw. von Schimmelpilzen unterworfen und zeigte dann $+1°\,20'$ für 22 ccm. Der Sinn dieser Drehung war unerwartet, denn man giebt dem fraglichen A. die Formel des Hexanols 2 (Methylbutylcarbinol). Einer der Vff. hat nun durch dieselben Schimmelpilze die beiden voraufgehenden Verbb. der Reihe, das Pentanol 2 (Methylpropylcarbinol) und das Butanol 2 linksdrehend erhalten. Der Schluſs, der sich aufdrängte, war somit, daſs der A. aus Mannit nicht die ihm zugeschriebene Konstitution besitzen könne, da man nicht annehmen kann, daſs die Schimmelpilze in ein und derselben Reihe zwei linksdrehende und dann eine rechtsdrehende Verb. abscheiden können. Übrigens stützen sich die Angaben über die Konstitution des A. aus Mannit nur auf die Unters. der Oxydationsprodukte, die bekanntlich keine bestimmten Schlüsse ergiebt. Vff. glaubten daher, daſs der Mannit das Hexanol 3 (Äthylpropylcarbinol) geben könne, daſs von demselben ebenso einfach

sich herleiten läfst, wie das Hexanol 2, aber nicht zu derselben Reihe gehört, weshalb es auch eine andere Drehung besitzen kann. Um diesen Gedanken zu prüfen, stellten Vff. einerseits das Hexanol 2 durch Hydrogenation des Methylbutylketons dar und fanden, dafs die Kultur von Schimmelpilzen auf dieser Verb., wie zu erwarten war, ein linksdrehendes Produkt giebt. Andererseits wurde das Hexanol 3 dargestellt. Durch Dest. eines Gemisches von Ca-Butyrat und Propionat erhält man Äthylpropylketon, dessen Hydrogenation das Hexanol 3 giebt. Diese Verb. kann als Verunreinigung nur Pentanol 3 und Heptanol 4 enthalten, die symmetrisch und folglich inaktiv, nicht spaltbar sind. Dieses Hexanol gab nach Einw. der Schimmelpilze, wie das Prod. aus Mannit, eine rechtsdrehende Verb. Vff. stellten das Chlorid dieses A. dar, das linksdrehend war und das Jodid, das rechtsdrehend war, im Einklang mit dem Gesetze von GUYE. Der von dem Mannit abstammende A. enthält also hauptsächlich das Hexanol 3. (BPar. [3.] **7**. 551—52. 20/7.) SACHSSE.

L. Raisonnier, *Rückstand von der Darstellung des Propylenglykols.* Bei Einw. von Natron auf Glycerin bei hoher Temperatur entsteht bekanntlich Propylenglykol, gemischt mit einer gewissen Menge von Alkoholen. Unter diesen Alkoholen hat bereits FERNBACH (1880) Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol erkannt. Vf. hat diese Produkte ebenfalls untersucht u. findet als Hauptprod. Methylalkohol. Die anderen Alkohole sind nur in geringer Menge vorhanden. Äthylalkohol wurde sicher nachgewiesen, ebenso ist die Gegenwart von Allylalkohol unzweifelhaft. Propylalkohol konnte dagegen nicht erhalten werden. (BPar. [3.] **7**. 554. 20/7.) SACHSSE.

Paul Henry, *Über die wechselseitige Umlagerung der Laktone u. der Oxysäuren.* 1. Einw. von Basen auf die Laktone. Es wurde die Geschwindigkeit der Einw. von KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $(CH_3)_2NH$, NH_3 auf Butyrolakton u. Valerolakton bei 25° untersucht; die beiden reagierenden Stoffe befanden sich in der Konz. $^1/_{200}$ normal, der Fortschritt der Rk. (Umwandlung des Laktons in das γ-Oxysalz) wurde acidimetrisch verfolgt. Der Verlauf der Rk. gehorcht der Differentialgleichung bimolekularer Rkk.; als die aktiven Massen sind im Lichte der modernen Anschauungen das Lakton und das Hydroxylion der Base anzusehen, was durch die Beobachtung schlagend bestätigt wurde, dafs die durch das Leitungsvermögen gemessene Stärke der Basis die Gröfse des Reaktionskoeffizienten bestimmt. Bei Anwendung sehr schwacher Basen verlangsamt sich die Rk. stärker, als der Abnahme der aktiven Massen entspricht, was ebenfalls aus der Dissociationstheorie vorherzusehen war und sich genau wie bei der Verseifung der Ester aus der Beeinflussung des Dissociationszustandes durch das gebildete Neutralsalz erklärt (vergl. ARRHENIUS **88**. 847). Die Umwandlung des Butyrolaktons verläuft unter sonst gleichen Umständen 1,99 mal so schnell als die des Valerolaktons.

2. Umwandlung der γ-Oxybuttersäure und γ-Oxyvaleriansäure in Laktone unter Einw. von Säure. Dieselbe verläuft der Differentialgleichung monomolekularer Rkk. entsprechend und wird durch Ggw. von Säuren proportional ihren Affinitätskoeffizienten beschleunigt; sie ist bei beiden Säuren unvollständig, u. zwar liegt die Umwandlungsgrenze der γ-Oxyvaleriansäure bei 93, diejenige der γ-Oxybuttersäure bei 65%; im letzteren Falle mufs die entgegengesetzte Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt und somit anstatt einfach:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

der allgemeinere Ausdruck:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x$$

benutzt werden.

3. Freiwillige Umwandlung von γ-Oxysäuren in Laktone. Auch ohne Zusatz von fremden Säuren verwandeln sich die Oxysäuren allmählich in Laktone, doch geht der Vorgang entsprechend langsamer vor sich. Er gehorcht nicht der Gleichung monomolekularer Rkk., weil das H-Ion der Säure selber ebenfalls katalytisch wirkt („Autokatalyse"; vgl. OSTWALD **91**. I. 486); setzt man aber die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick der Anzahl der H-Ionen proportional, welche aus dem Dissociationsgesetze zu berechnen ist, so erhält man einen mit der Erfahrung vorzüglich stimmenden Ausdruck. Fügt man zur Säure ein Salz derselben hinzu, so wird ihr Dissociationszustand zurückgedrängt und die Umwandlungsgeschwindigkeit, weil die Zahl der katalytisch wirkenden H-Ionen sehr stark reduziert wird, entsprechend verkleinert. Die Umlagerung erleidet aber nicht das negative Ion der γ-Oxysäure, sondern das nicht dissociierte Molekül, wie daraus zu schliefsen, dafs Zusatz fremder Säure (s. o.), welche die Menge des γ-Oxysäureions aufserordentlich vermindert, die Umwandlungsgeschwindigkeit nach Mafsgabe der hinzugefügten H-Ionen erhöht. (ZP. **10**. 96—129. 29/7.) NERNST.

Aug. Lumière und **Alph. Seyewetz**, *Einwirkung von Kaliumpermanganat auf organische Säuren.* Läfst man Permanganat auf Oxalsäure in schwefelsaurer Lsg. einwirken, so wird bekanntlich diese vollständig verbrannt, und es entsteht Mangansulfat. Läfst man Permanganat auf Oxalsäure ohne Schwefelsäure einwirken, wobei die Oxalsäure im Überschusse bleiben mufs, so erhält man eine rotbraune Fl., die sich beim Erwärmen auf 60° entfärbt und einen weifsen, krystallinischen Nd. absetzt, der aus Manganoxalat besteht. Auch im Lichte entfärbt sich die Lsg. und scheidet das weifse Salz aus. Führt man in die Lsg. Gelatine oder Albuminpapier ein und trocknet dann im Dunkeln, so erhält man ein Papier, das hinreichend lichtempfindlich ist, um in der Photographie Verwendung zu finden. Die braune Lsg. ist ein sehr energisches Oxydationsmittel und reagiert auf die meisten Amine, wobei Farbstoffe entstehen, die im allgemeinen mit denen identisch sind, die durch Dichromat u. Schwefelsäure sich bilden. Hat man das Papier vor der Behandlung mit Aminen durch Exposition an das Licht entfärbt, so tritt keine Färbung ein. LUMIÈRE hat diese Eigenschaften bereits zu einem neuen photographischen Prozefs angewandt. Die braune Lsg. enthält ein Manganisals. Die übrigen Manganisalze mit Mineralsäuren, die in wss. Lsg. bestehen können (Fluorid, Phosphate), haben dieselben Eigenschaften. Setzt man dem Permanganat keinen Überschufs von Oxalsäure, sondern tropfenweise nur so lange zu, bis das Permanganat vollständig entfärbt ist, so beobachtet man die Bildung eines dunkelbraunen Nd. in der farblosen Fl. Setzt man dann den Zusatz der Oxalsäure noch fort, so l. sich der Nd. unter CO_2-Entwickelung auf und giebt die vorhin erwähnte braune Lsg. Man kann auch den umgekehrten Gang der Erscheinungen hervorrufen, indem man erst die braune Lsg. herstellt und dann den braunen Körper fällt, indem man tropfenweise die Lsg. von Permanganat bis zur vollständigen Entfärbung der Fl. zusetzt.

Die braune, in Oxalsäure unter CO_2-Entwickelung l. Substanz, die bei diesen Rkk. entsteht, hat die Zus. $(MnO_2)_2.H_2O$. Dasselbe l. sich nicht nur in Oxalsäure, sondern auch in Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure etc. zu einer Lsg., deren Farbe zwischen braun und rot liegt, und die alle Eigenschaften der mit Oxalsäure erhaltenen Lsg. hat. Dieses Oxyd ist in organischen Säuren viel leichter l. als das nach dem gewöhnlichen Verf. dargestellte gefällte Mangandioxyd oder Sesquioxyd. Die Lsgg. mit solchen Präparaten nehmen geringe Intensität an, da sie sich schneller reduzieren. Essigsäure und ihre Homologen greifen sie in der Kälte gar nicht an, in der Wärme tritt alsbald Entfärbung ein.

Nicht nur die Oxalsäure, sondern auch viele andere organische Säuren von einfacher oder gemischter Funktion reagieren auf Permanganat in der geschilderten

Weise u. geben braune Lsgg. Hierzu gehören namentlich Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure. Setzt man zu Weinsäure und Citronensäure nach u. nach überschüssiges Permanganat, so bildet sich kein brauner Nd., wie bei der Oxalsäure, sondern die Fl. entfärbt sich nach und nach, wobei sich farblose, in W. wl. Krystalle abscheiden. Weinsäure u. Citronensäure wirken stärker reduzierend als Oxalsäure, und das entstehende Manganisalz, das sich in Ggw. überschüssiger Säure befindet, wird rasch weiter reduziert. Begünstigt wird die Reduktion noch durch die geringe Löslichkeit des Manganotartrats, das sich in Form weifser Krystalle abscheidet.

Durch folgende Gleichungen läfst sich z. B. für Oxalsäure der Mechanismus der beschriebenen Rkk. darstellen. I. Bildung des Mangandioxyds, II. Lsg. desselben in überschüssiger Oxalsäure:

$$\text{I. } 2KMnO_4 + 3C_2H_2O_4 = 2(MnO_2).H_2O + 2K_2CO_3 + 3H_2O + 4CO_2,$$
$$\text{II. } 2MnO_2 + 4C_2H_2O_4 = Mn_2(C_2O_4)_3 + 2CO_2 + 4H_2O.$$

(BPar. [3.] **7**. 538—42. 20/7.) SACHSSE.

J. B. Senderens, *Einwirkung des Schwefels auf die Salze mehrbasischer Säuren bei Gegenwart von Wasser.* Vf. hat früher (**92**. I. 148) dieselbe Rk. auf Oxyde u. Salze einbasischer Säuren untersucht und teilt zunächst eine kleine Berichtigung bezüglich der Oxyde von Kobalt und Nickel mit. In den ersten Augenblicken des Kochens bilden sich in beiden Fällen ein Sulfat und ein Hyposulfit, in dem Mafse aber, wie die Rk. vorschreitet, verschwindet das Hyposulfit nach und nach, indem es sich in Sulfat verwandelt, so dafs zum Schlusse dieses ausschliefslich vorhanden ist. Was die Einw. des Schwefels auf die mehrbasischen Säuren anlangt, die den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet, so läfst sich dieselbe nach dem Charakter dieser Säuren in mehrere Abschnitte teilen. Es haben nämlich Farbenreaktionen u. namentlich kalorimetrische Beobachtungen gezeigt, dafs die Säurefunktionen in mehrbasischen Säuren 1. alle stark, 2. alle schwach sein können, oder dafs 3. die einen stark, die anderen mittel oder schwach sind. 1. *Säuren, deren Funktionen alle stark sind.* Hierzu gehören von zweibasischen Säuren: *Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure,* von dreibasischen Säuren: *Citronensäure.* Der Schwefel ist auf alkal. Sulfate und Oxalate, gleichgiltig ob sauer oder neutral, in sd. Lsg. ohne Einw., aber er zers. das zweibasische Tartrat und das dreibasische Citrat schwach, indem er die Lsgg., die anfangs gegen Lackmus und Phtaleïn schwach alkal. sind, vollkommen neutral macht. Die Rk. zeigt also in Schwefelsäure, Oxalsäure und Citronensäure zwei starke Säurefunktionen, in der Weinsäure eine starke und eine mittlere, u. in der Citronensäure zwei starke und eine mittlere Funtion an. *Säuren mit schwachen Funktionen.* Hierher gehören *Kohlensäure* und *Borsäure.* Schon in seiner ersten Mitteilung hat Vf. gezeigt, dafs die sauren und neutralen Alkalicarbonate vollständig durch S in der Siedetemperatur zers. werden. Dasselbe ist auch mit den Boraten der Fall. Die Borate von Cu, Ni und Pb werden leicht durch S reduziert, die Borsäure wird frei, und der Schwefel giebt Sulfid und Sulfat.

Säuren mit starken und schwachen Funktionen: Orthophosphorsäure. Aus den Verss. folgt, dafs sich Phosphorsäure gegen Kali und Natron wie eine Säure verhält, die 1,5 starke Säurefunktionen hat. Kocht man eine Lsg. von Na-Phosphat mit Schwefel, so bemächtigt sich dieser leicht des dritten Na-Atoms und bildet Polysulfid und Hyposulfit, die Rk. bleibt aber dabei nicht stehen und das Dinatriumphosphat giebt bei längerer Einw. an den Schwefel noch $^1/_2$ Mol. Natron ab. Gegen Baryt und Kalk verhält sich die Phosphorsäure wie eine Säure mit zwei starken und einer schwachen Funktion. Das dreibasische und das zweibasische Silberphosphat werden durch Schwefel in sd. W. vollständig zers. nach der Gleichung:

$$2Ag_3PO_4 + 4S + H_2O = 3Ag_2S + 2H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O$$

die drei Kupferphosphate, $Cu_3(PO_4)_2$, $HCu(PO_4)$, $H_4Cu(PO_4)_2$ werden ebenfalls nach derselben Rk. zersetzt. Die Phosphate von Blei, Nickel und Kobalt bleiben dagegen bei Ggw. von S und sd. W. unverändert.

Einwirkung von Schwefel auf Salze, deren Säure während der Reaktion zersetzt wird. Arseniate. Die Einw. des Schwefels auf Orthoarseniate hat grofse Ähnlichkeit mit der auf Phosphate. Indes besteht der Unterschied, dafs die Arsensäure zuweilen zersetzt wird, während die Phosphorsäure unverändert bleibt. Abgesehen hiervon bleibt die Wirkung des Schwefels auch für die alkalischen Arsenite bei der Bildung des sesquibasischen Salzes, für die Arseniate der alkal. Erden bei der Bildung zweibasischer Salze stehen. Die Arseniate von Silber und Kupfer werden durch Schwefel vollständig zersetzt, während die Blei- und Nickelarseniate vollständig unverändert bleiben. *Arsenite.* Der Schwefel zersetzt die sd. Lsgg. von neutralem und saurem Na-Arsenit, wobei zuerst Polysulfide entstehen, die sich mit Bildung von H_2S zers. Dadurch entsteht Arsensulfid, gleichzeitig mit Na-Sulfarsenit. Diese Rkk. werden durch die umgekehrte Rk. begrenzt, nämlich durch die Umwandlung des Arsensulfis in arsenige Säure und H_2S durch das sd. W. *Chromate.* Die Einw. des S auf die Lsg. der Alkalichromate findet sich schon in der ersten Mitteilung beschrieben. Die Rk. mit dem neutralen K-Chromat erfolgt nach der Gleichung:

$$6K_2CrO_4 + 15S + H_2O = 6Cr(OH)_3 + 5K_2S_2O_3 + K_2S_5 + H_2O.$$

In dem zweiten Stadium zers. sich das Kaliumpolysulfid nach:

$$K_2S_5 + 3H_2O = 3H_2S + K_2S_2O_3,$$

und damit beginnt die Entw. von H_2S. Mit K-Dichromat beobachtet man nicht die geringste H_2S-Entw., und in keinem Stadium erfolgt Bildung von Sulfid. Damit ist folglich die Einw. des Schwefels auf das Kali des Dichromats ausgeschlossen, u. die starke Säurefunktion der Chromsäure in dem K-Dichromat bewiesen. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Resultaten SABATIER's, wonach die Chromsäure zwei Funktionen hat, die eine starke tritt in der Bildung des Dichromats in die Erscheinung, die andere verhält sich schwach gegen das Molekül Alkali, das das Dichromat in neutrales Chromat umwandelt. Die Lsgg. des letzten Salzes enthalten nach SABATIER neutrales Chromat, Dichromat und freies Alkali. Mit dem Dichromat bildet sich ein kastanienbrauner Nd. von der Formel $CrO_3.3Cr_2O_3$. Die Fl. enthält K-Sulfat und Hyposulfit, und die Zers. erfolgt nach der Gleichung:

$$7K_2Cr_2O_7 + 10S + H_2O = 2(CrO_3.3Cr_2O_3) + 4K_2SO_4 + 3K_2S_2O_3 + H_2O.$$

Manganate. Die Zers. des K-Manganats erfolgt nach:

$$2K_2MnO_4 + 5S + H_2O = Mn_2O_3H_2O + 2K_2S_2O_3 + H_2S.$$

Das *Hypermanganat* zers. sich mit S bei gewöhnlicher Temperatur nach:

$$2KMnO_4 + S + 2H_2O = 2(MnO_2.H_2O) + K_2SO_4.$$

(BPar. [3.] **7**. 511—16. 20/7.) SACHSSE.

Paul C. Freer und **F. L. Dunlap**, *Über die Verseifung substituierter Essigester.* Um den Einfluſs der substituierenden Halogene auf die Verseifungsgeschwindigkeit der substituierten Ester festzustellen, wurden 5 ccm gesättigten Barytwassers mit äquivalenten Mengen der einzelnen Ester bei konstanter Temperatur vermischt und die Zeit festgestellt, nach deren Verlauf die durch einen Tropfen Phenolphtaleïnlsg. hervorgerufene Färbung verschwunden, der Ester also vollkommen verseift war. Die Verseifungsdauer der folgenden Äthylester betrug:

Monochloressigester		Dichloressigester		Trichloressigester	
Temperatur	Minuten	Temperatur	Minuten	Temperatur	Minuten
0°	84	0°	9,5	0°	7,5
8	55	8	8,5	12	5,25
14,5	39	15	7,5	15	4,75
23	27	27	5,75	26	3,25
32	17,5	37	3,5	39	1,25
41	11	46,5	2,5	49	0,5
47	9	56	1,25	55	0,25
60	6				

Monobromessigester		Dibromessigester		Tribromessigester	
Temperatur	Minuten	Temperatur	Minuten	Temperatur	Minuten
0°	90	0°	19,5	0°	80
8	67	9	14,0	8	53
15	50	17	10	15,5	36
24	36	29	7	24,5	24
36	22	38	5	33	16
43	15	48	3	41	10
52	10	60	2	52,5	7,5
60	7			59	5,5

Die Ester, deren Säuren die gröſste Acidität besitzen, werden am schnellsten verseift. Die Einführung des zweiten Chlor- oder Bromatoms übt einen stärkeren Einfluſs auf die Verseifungsgeschwindigkeit als die des dritten Atoms. Die Temperaturerhöhung beschleunigt die Verseifung bei den monosubstitierten Estern stärker als bei den disubstituierten. (AmCh. **14**. 366—76. Univ. of Michigan. MAI.) BODL.

G. Gustavson, *Über die Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Chlor-α-dibromhydrin, $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$.* Um Monochlortrimethylen zu erhalten, benutzte Vf. die Eigenschaft der Halogenverbb., daſs Brom viel leichter als Chlor durch die Einw. von Zinkstaub und A. aus denselben eliminiert wird. Zu diesem Zwecke aus α-Dibromhydrin und Phosphorchlorid dargestelltes Chlor-α-dibromhydrin, $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$ (K. 196—199° bei 765 mm), wurde mit wss. A. vermischt und dieses Gemenge zu auf 90° erwärmten Zinkstaub getröpfelt. Als Reaktionsprodukte traten Allylchlorid und Propylen auf, nicht aber das erwartete Monochlortrimethylen. Die Erklärung hierfür ergiebt sich aus den Eigenschaften des Monochlormethylens, indem diese Verb. z. B. beim Erhitzen mit Essigsäure und essigsaurem Kalium sich in Allylessigester, wahrscheinlich in zwei Phasen verwandelt:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>CHCl + C_2H_4O_2 = \begin{matrix}CH_2.CH_2Cl\\|\\CH_2.O.C_2H_3O\end{matrix}.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CH_2.CH_2Cl\\|\\CH_2.O.C_2H_3O\end{matrix} - HCl = \begin{matrix}CH:CH_2\\|\\CH_2.O.C_2H_3O\end{matrix}.$$

Chlorwasserstoff spaltet sich hierbei unter der Mitwirkung des essigsauren Kalis ab. Ferner kann sich Monochlortrimethylen ohne Erhitzen mit Säuren verbinden, und dieselben unter Bildung von Allylverbb. wieder abspalten. — Bei der Einw. von Zinkstaub auf Chlordibromhydrin bilden sich $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$. Es können sich letztere partiell zers., so daſs durch Addition der Säuren und Abspaltung derselben z. B. durch Addition von HCl an Monochlortrimethylen, zunächst Trimethylenchlorid, $CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$, und aus diesem durch Abspaltung von HCl Allylchlorid resultiert.

— Die Entstehung von Propylen ist eine ziemlich allgemeine Erscheinung bei Einw. von Zinkstaub und A. auf mehrere Halogenglycerinabkömmlinge. — Obige u. andere Thatsachen deuten darauf hin, dafs bei Einw. von Zink auf organische Halogenverbb. nicht nur Wegnahme der Halogene, sondern auch Reduktion und wahrscheinlich auch vorübergehende Bildung von zinkorganischen Verbb. stattfinden. (Jpr. [2.] **46**. 157—60. 26/7. [Mai] St. Petersburg.) WACHTER.

F. Berlioz und **A. Trillat**, *Eigenschaften des Formaldehyds.* Vff. haben bereits früher über die antiseptischen Eigenschaften wss. Lsgg. von Formaldehyd Mitteilungen gemacht. Sie berichten nunmehr über ihre Resultate mit den Dämpfen dieser Verb. Die Dämpfe des Formaldehyds diffundieren rasch in die animalischen Gewebe und hindern deren Fäulnis. Selbst in geringen Mengen verhindern sie die Entw. von Bakterien und Mikroorganismen. Die Dämpfe sind nicht giftig, wenn man sie nicht mehrere Stunden in grofser Menge einatmet. (Cr. **115**. 290—92. [1/8.*].) SACHSSE.

W. R. Orndorff und **S. B. Newbury**, *Über die Darstellung von Aldol und Crotonaldehyd.* Mit Beziehung auf die Angabe von HAUBNER (**92**. I. 130), dafs er beim Arbeiten nach den Vorschriften von NEWBURY und CALKIN (**91**. I. 53) keine gute Ausbeute an Crotonaldehyd erhalten habe, geben die Vff. eine ausführliche Beschreibung der Methode, Aldol und Crotonaldehyd aus Aldehyd darzustellen. Reiner Aldehyd, K. 21°, wird durch Kochen von Paraldehyd mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 dargestellt, u. 200 g davon werden auf 0° abgekühlt u. in 200° W. von 0° eingetragen, wobei die Temperatur nicht viel über 0° steigen darf. Nachdem sich das Gemisch wieder auf 0° abgekühlt hat, werden 10 g trocknes, gepulvertes K_2CO_3 unter Vermeidung jeder Erwärmung eingetragen, dann läfst man 12—18 Stunden bei etwa 10° stehen, versetzt in einem Scheidetrichter mit dem gleichen Vol. Ä., entfernt die wss. Schicht, schüttelt sie nochmals mit $^1/_2$ Vol. Ä., neutralisiert die wss. Schicht genau mit HCl, schüttelt mit $^1/_2$ Vol. Ä., vereinigt die äth. Lsg. und destilliert den Ä. auf dem Wasserbade ab. Es hinterbleibt hauptsächlich *Aldol*, das mit Ä., Aldehyd, Paraldehyd und W. verunreinigt ist und davon durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt wird. Es wurden aus 100 g Aldehyd einmal 50 g Aldol K_{40}. 90° bis 110° erhalten.

Den Rückstand der Ätherextraktion zersetzt man sofort durch Dest. unter gewöhnlichem Druck über freiem Feuer mit Hilfe eines kurzen, mit Glasperlen gefüllten Hempelrohres bei einer Temperatur von nicht mehr als 100°. Das aus Crotonaldehyd und W. bestehende Destillat wird mit Chlorcalcium gesättigt, die wss. Schicht wird entfernt, der *Crotonaldehyd* durch Chlorcalcium entwässert und durch fraktionierte Dest. gereinigt. Aus 200 g Aldehyd werden 48—50 g reiner Crotonaldehyd, K. 104 bis 105°, erhalten, etwa gleich 30% der theoretischen Ausbeute. (MCh. **13**. 516 bis 518. [17/6.*].) BODLÄNDER.

Ad. Lieben, *Über Darstellung von Crotonaldehyd.* Nach der Methode des Vfs. wird Crotonaldehyd durch die kondensierende Einw. einer 28%ig. wss. Natriumacetatlsg. auf Acetaldehyd erhalten. Man erhitzt 50 ccm Aldehyd mit 10 ccm der Natriumacetatlsg. auf 97° im geschlossenen Rohr. Es findet eine Trennung der Fl. in zwei Schichten statt und Kontraktion auf etwa $^7/_8$ des ursprünglichen Volums. Wenn keine Volumänderung mehr erfolgt, was nach etwa 36-stündigem Erhitzen der Fall ist, vereinigt man den Inhalt sämtlicher erhitzter Röhren in einem Kolben, dest. auf dem Wasserbade den unveränderten Aldehyd ab, reinigt das Destillat durch nochmalige Dest. auf dem Wasserbade, vereinigt die beiden Destillationsrückstände und dest. den Crotonaldehyd mit Hülfe von Wasserdampf über. Das dabei übergehende Öl besteht etwa zur Hälfte aus Crotonaldehyd, der durch fraktionierte Dest. in einem CO_2-Strome daraus gewonnen werden kann. Die Temperatur soll bei der fraktionierten Dest. nicht über 130° steigen, und wenn diese Grenze erreicht ist, ist es zweckmäfsig,

die Dest. im Vakuum fortzusetzen. Es bleiben immer 30—33% Aldehyd unverändert und werden wiedergewonnen; aus den 70% kondensierten Acetaldehyds werden 21% Crotonaldehyd, also über 37% der theoretischen Ausbeute erhalten. (MCh. **13**. 519 bis 521. [17/6.*].) BODLÄNDER.

A. Berg, *Einwirkung von alkoholischem Natron auf Chlordiamylamin und Chlordiisobutylamin. Amylamylidenamin* $\begin{matrix}(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2\\(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH\end{matrix}\!\!>\!N$. Man läfst auf Chlordiamylamin alkoh. Natron einwirken, dessen Na mit dem Chlor der Aminbase äquivalent ist. Das Prod., das bei 175—185° übergeht, enthält Diamylamin u. eine durch Säuren in Valeral und Amylamin zersetzbare Substanz, die Amylamylidenamin sein mufs. Man kann dasselbe wegen des geringen Unterschiedes im K. vom Diamylamin nicht trennen. Amylamylidenamin wird aber leicht erhalten, wenn man gleiche Mol. Valeral und Amylamin mischt. Das Gemisch erhitzt sich stark und scheidet W. ab. Die obere Schicht giebt getrocknet und destilliert die gewünschte Verb., dieselbe ist eine bewegliche Fl., leichter als W. von sehr angenehmem Geruche, K. 180,5°. Säuren l. die Verb. auf, zers. sie aber schnell in Valeral und Amylamin:

$$\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{10}\end{matrix}\!\!>\!N + H_2O + HCl = \begin{matrix}C_5H_{11}\\H_2\end{matrix}\!\!>\!N.HCl + C_5H_{10}O.$$

Mit der Lsg. von Fuchsin in schwefliger Säure entsteht ein farbloser Nd. *Isobutylisobutylidenamin* $\begin{matrix}(CH_3)_2.CH.CH_2\\(CH_3)_2.CH.CH\end{matrix}\!\!>\!N$. Entsteht in derselben Weise wie die Amylidenverb. durch Einw. von alkoh. Natron auf Chlordiisobutylamin oder durch Einw. von Isobutylaldehyd auf Isobutylamin. K. 130—131°. Die Base wirkt auf Aldehydreagenzien nicht ein, zers. sich aber mit Säuren, namentlich in der Wärme in Isobutylaldehyd und Isobutylamin. (BPar. [3.] **7**. 545—47. 20/7.) SACHSSE.

Robert Behrend und **Ernst König**, *Nachtrag zu der Abhandlung über Alkylderivate des Hydroxylamins II.* In der erwähnten Abhandlung (**91**. II. 118) zeigten Vff., dafs das 1-Benzyl-2-nitrobenzylhydroxylamin und das 1-Nitrobenzyl-2-benzylhydroxylamin qualitativ u. quantitativ dieselben Oxydationsprodukte, nämlich Benzylisonitrobenzaldoxim u. die Doppelverb. dieses Körpers mit Nitrobenzylisobenzaldoxim liefern. Diese Doppelverb. zeigt eine Löslichkeit von 0,58 g in 36 ccm 90%ig. A. bei 0°, und wird diese Löslichkeit durch die Ggw. ganz geringer aus den rohen Oxydationsprodd. in die Lsg. übergegangener Mengen von Verunreinigungen (Natur derselben noch unbekannt) um ca. 200% erhöht. Die wegen dieser Verhältnisse von Vff. wiederholten und wie die früheren angestellten Verss. bewiesen die Brauchbarkeit der benutzten Methode. (A. **271**. 92—94. 5/7. [26/5.] Leipzig. I. chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Schulze und **B. Tollens**, *Über das Verschwinden der Multirotation der Zuckerarten in ammoniakalischer Lösung.* (A. **271**. 49—54. — C. **92**. II. 289.) ARENDT.

C. Schulze und **B. Tollens**, *Über die Pentosane (Holzgummi, Xylan, Araban) der verholzten Pflanzenfaser.* (A. **271**. 55—59. — C. **92**. II 288.) ARENDT.

C. Schulze und **B. Tollens**, *Xylose aus Quittenschleim und aus Luffa.* (A. **271**. 60—61. — **92**. II. 289.) ARENDT.

J. Weisberg, *Verhalten von Zucker und Raffinose beim Kochen mit Wasser.* Nach den Unterss. verschiedener Forscher zeigt Zucker nach längerem Kochen seiner Lsg. eine langsame Abnahme der Polarisation. Dagegen ist in BEILSTEIN's Handbuch auf Grund von MONIER's Beobachtungen angegeben, dafs völlig reiner Zucker beim Kochen mit W. unverändert bleibe, während er allmählich in Invertzucker übergehe, wenn ihm Säuren und andere Körper beigemengt seien. Aus den Verss., die Vf.

mitteilt, ergiebt sich, daſs eine Zuckerlsg. stundenlang auf 100, 102 bis 105° erhitzt werden kann, ohne daſs Zers. eintritt. Erst nach mehreren Stunden erfolgt eine leichte Abnahme der Drehung und zugleich Reduktionsfähigkeit der Lsg. gegen FEHLING'sche Lsg. Ebenso verhält es sich mit einer alkal. gemachten Zuckerlsg., der man Spuren anorganischer und organischer Salze beigiebt. Eine Lsg. von vollständig reinem Zucker ist beim Kochen bedeutend widerstandsfähiger, als die oben erwähnten Unterss. es vermuten lassen. Bei denselben muſs entweder nicht völlig reiner Zucker angewandt oder bei bedeutend höheren Temperaturen gearbeitet worden sein. Die erwähnte Angabe MONIER's muſs als richtig anerkannt werden. Setzt man der Zuckerlsg. einen Tropfen Essigsäure zu, so erfolgt rasche Abnahme und nach mehreren Stunden Umkehrung der Polarisation.

Auch bei Anwesenheit von Kalk ist die einige Zeit andauernde Erhitzung einer Zuckerlsg. auf 102° fast ohne Wirkung, denn die Lsg. muſste 8 Stunden im Kochen erhalten werden, um auch nur eine Drehungsverminderung von 0,49° (im 400 mm-Rohre) hervorzurufen. Da nun bei der üblichen Scheidesaturation der Zuckerfabriken bei einer Temperatur gearbeitet wird, die selten höher als auf 95° steigt, und auſserdem auch diese Hauptoperation höchstens nur 40—50 Minuten dauert, so ist wohl anzunehmen, daſs bei der Scheidesaturation keine Zers. von Zucker hervorgebracht wird, und man bei diesem Arbeitsstadium mit keinem Zuckerverluste zu rechnen hat.

Raffinose zeigt sich beim Kochen mit W. noch widerstandsfähiger als Saccharose. Erst nach 15stündigem Kochen begann eine wenngleich schwache Rotationsverminderung einzutreten. Eine Reduktion FEHLING'scher Lsg. war selbst nach diesem langen Erhitzen kaum wahrzunehmen. Auch bei Anwesenheit von Kalk übt die einige Stunden andauernde Erhitzung einer wss. Raffinoselsg. nur eine schwache Wirkung aus. (ÖU. **21**. 438—42.) SACHSSE.

A. Berg, *Neue Darstellungsweise der Cyanamide.* Vf. erhielt das Diamyl- und Diisobutylcyanamid, indem er Cyankalium auf die Chlorderivate von Diamylamin und Diisobutylamin einwirken lieſs. *Diamylcyanamid*, $(C_5H_{11})_2N.CN$, bildet eine farblose, etwas dickliche Fl., leichter als W., von schwach aromatischem Geruch bei —50° fest, bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zers. destillierbar, K. 144° unter 20 mm Druck. Die Verb. hat schwach basische Eigenschaften und l. sich in konz. HCl, wird aber durch W. wieder gefällt. *Diisobutylcyanamid*, $(C_4H_9)_2N.CN$. Die Verb. stellt eine ölige Fl. dar, unl. in W. und schwachen Säuren, l. in A. u. Ä., von eigentümlich aromatischem Geruch, bei —23° fest. HCl zers. die Verb. bei 130° in CO_2, NH_3 und Diisobutylamin. Die Einw. von Cyansilber auf Chlordiamylamin oder Chlordiisobutylamin scheint mit den Cyanamiden isomere Verbb. zu ergeben, die noch untersucht werden sollen. (BPar. [3.] **7**. 547—49. 20/7.) SACHSSE.

F. Chancel, *Monopropylharnstoff und dissymmetrischer Dipropylharnstoff.* Den *Monopropylharnstoff*, $CO.NH_2.NH(C_3H_7)$ erhält man durch Einw. von Propylisocyanat auf Ammoniak oder durch Einw. von Kaliumisocyanat auf Monopropylaminsulfat. Nach beiden Methoden erhält man denselben Körper. Der F. ist derselbe, und bei Zers. durch HCl bei 160° erhält man in beiden Fällen CO_2 und die Chlorhydrate von Monopropylamin und Ammoniak. Die Verb. ist gegen Lackmus neutral, ll. in W. und A. und schm. bei 107°. Das Nitrat und Oxalat sind in W. und A. l. *Dissymmetrischer Dipropylharnstoff*, $CO.NH_2.N(C_3H_7)_2$, wurde durch Einw. von Dipropylaminsulfat auf K-Isocyanat erhalten, F. 57°, ll. in A. und W., wl. in gesättigten Lsgg. von K-Sulfat. (Cr. **115**. 242—43. [25/7.*].) SACHSSE.

C. Loring Jackson und **W. B. Bentley**, *Notiz über Tribrommononitrobenzol.* *Tribrommononitrobenzol* wurde durch 15 Minuten langes Kochen von symmetrischem Tribrombenzol, F. 119°, mit einer HNO_3, die aus 4 Tln. rauchender Säure, D. 1,51, und einem Teil gewöhnlicher Säure, D. 1,38, gemischt war, hergestellt. Das Tribrom-

mononitrobenzol, F. 125°, wird von Natriumalkoholaten weit weniger stark angegriffen, als die Dinitroverb. Erst in der Wärme findet Einw. statt, und es wird dabei nur ein Atom Brom ersetzt. Das bei Einw. von Natriumäthylat entstehende *Dibromnitrophenetol*, $C_6H_2Br_2.NO_2.OC_2H_5$, bildet weiße Prismen, die sich an der Luft bräunen, und hat F. 91°; es ist unl. in k. W., wl. in k. A., sll. in Bzl., Chlf., Ä. etc. Das bei Einw. von Natriummethylat entstehende Prod. hat F. 104°. Anilin wirkt auf Tribrommononitrobenzol nicht ein, und auch Natriummalonsäureester reagiert nicht damit. (AmCh. **14**. 363—66. Harvard College. Mai.) BODLÄNDER.

J. Hausser, *Kryoskopische Untersuchungen in der Benzolreihe.* Die Benzolsulfonsäuren haben in W. molekulare Erniedrigungen, die von denen des größten Teiles der anderen organischen Verbb. verschieden sind. Die von RAOULT gefundene Konstante 19 für die meisten organischen Substanzen besteht für diese Verbb. nicht. Die Benzolsulfonsäure ist z. B. vergleichbar mit der Chlorwasserstoffsäure, sie besitzt die molekulare Erniedrigung der starken einbasischen Säuren, und ihre Konstante ist nahe 35, wie die der Chlorwasserstoffsäure. Die carboxylierte und sulfonierte Säure des Nitrobenzols, $C_6H_3(COOH)(SO_3H)(NO_2)(1,2,4)$, ist vergleichbar mit der Schwefelsäure und hat 38,4 als Konstante. Um zu zeigen, daß diese Säuren einfache Moleküle sind, hat Vf. seine Unters. auch auf die Salze ausgedehnt, die dieselben Zahlen, wie die Säuren ergaben. Die Thatsache, daß man für $C_6H_3(NO_2)(COOH)(SO_3H)$ 38,5 findet, ist bemerkenswert und gestattet den Schluß, daß für diese Säure die Carboxylgruppe im W. in Ionen dissociiert ist, was bei den fetten Säuren nicht der Fall ist. Vf. macht nun einige Angaben über die von ihm kryoskopisch untersuchten Körper und ihre Derivate.

Nitrotoluolsulfonsäure, $C_6H_2.CH_3.SO_3H.NO_2(1,2,4)$. Dieselbe wurde nach einer früher vom Vf. angegebenen Methode dargestellt. Sie enthält bei 100° 2 Mol. W. Die Säure wurde dreimal aus Eisessig umkrystallisiert, der in der Wärme ein ausgezeichnetes Lösungsmittel der Verb. ist und sie in der Kälte vollständig abscheidet. Der Äthyläther der Säure wurde mittels des Silbersalzes $C_6H_2.CH_3.SO_3Ag.NO_2.H_2O$ dargestellt, das man durch Behandlung der freien Säure mit der entsprechenden Menge Silbernitrat erhält. Es krystallisiert in langen prismatischen Nadeln, die bei 140° ihr W. verlieren. Durch Einw. einer Lsg. von Jodäthyl in Bzl. auf das trockene Silbersalz entsteht der *Äthyläther*, $C_6H_2.CH_3.SO_3.C_2H_5.NO_2$, der perlmutterglänzende Blättchen bildet, die bei 68—69° schm. Die Darstellung der Verb. gelingt in alkoh. Lsg. nicht.

Nitrosulfobenzoësäure, $C_6H_2.COOH.SO_3H.NO_2(1,2,4)$. Die Säure wurde zuerst von KASTLE, später (**91**. II. 926) auch vom Vf. ohne Kenntnis der Arbeit KASTLE's dargestellt. Die Methode KASTLE's (**89**. II. 127) ist sehr empfehlenswert, man geht dabei von dem Barytsalze aus, das mit der berechneten Menge Schwefelsäure zers. wird. Hierbei erhält man zwei Säuren, die bei 71—72°, bez. 120—121° schm. Die bei 120—121° schm. Modifikation ist die, welche noch 2 Mol. W. enthält, u. entspricht der Säure, die Vf. als zwischen 120—125° schm. beschrieben hat. Der F. ist übrigens für diese Verb. nicht konstant. Setzt man dieselbe 24 Stunden lang der Luft aus, so fängt sie bei 80° zu schm. an und ist bei 110° geschmolzen, sie hat also die Neigung, sich in die bei 71—72° schm. Modifikation umzuwandeln. Vf. brachte eine kleine Menge der Säure im Vakuum über Schwefelsäure, indem er von Zeit zu Zeit pulverte. Nach 8 Tagen schm. das Prod. bei 144—146° u. hatte sonach den F. der wasserfreien Säure (vgl. **91**. II. 926). Um diese rasch zu erhalten, erhitzt man die wasserhaltige Säure mindestens 48 Stunden im Vakuum auf 125°. Über 145° verflüchtigt sich die Säure ohne Zers. Das K-Nitrosulfobenzoat, $C_6H_2(COOH)(SO_3K)NO_2$, kann in zwei Modifikationen bestehen. Als A-Modifikation bezeichnet Vf. die gewöhnlich erhaltene die in Prismen mit 1 Mol. W. krystallisiert und bei gewöhnlicher Temperatur be-

ständig ist. Die B-Modifikation bildet augenscheinlich rhombische Tafeln und enthält 2 Mol. Krystallwasser, sie wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur immer in A um. Beide Modifikationen bestehen auch im wasserfreien Zustande. A ist bis 270° beständig, von dieser Temperatur an erfolgt die Umwandlung in B. Erhitzt man A zwei Stunden auf 280—290°, so findet weder Zunahme an Gewicht, noch Verlust statt. Löst man aber dann das Salz in W. von nicht über 40° auf, so erhält man in der Kälte die Krystallform von B. Ein zweites Verfahren, um B zu erhalten, ist folgendes. Man macht ein inniges Gemisch von 1 Mol. der Modifikation A, bei 140° getrocknet, mit $^1/_2$ Mol. Phosphorpentachlorid und erhitzt im Ölbade auf 175°. Nach 20 Minuten schüttet man die M. in eine kleine Menge Eiswasser. Das anfänglich weiche Prod. wird rasch fest, man gießt das W. ab und krystallisiert um. Man kann auch die Modifikation A in Gegenwart von Chlorammonium oder von Chlorkalium umkrystallisieren, um B zu erhalten. Die Modifikation B entspricht der Formel:

$C_6H_3.COOH.SO_3K.NO_2.2H_2O$ oder $C_6H_3.COOK.SO_3H.2H_2O$.

In kryoskopischer Beziehung bieten die beiden Modifikationen Unterschiede. Die $\frac{C}{P}$ von B sind für niedrige Konzentrationen zu groß, nähern sich aber dem $\frac{C}{P}$ von A in dem Maße, wie die Konzentration steigt. (BPar. [3.] **7**. 516—23. 20./7.) Sachsse.

Erik Pfannenstill, *Über einige Xyloldisulfosäuren.* 1. Bei Sulfonierung der krystallisierenden m-Xylolsulfosäure, $CH_3 : CH_3 : SO_3H = 1 : 3 : 4$, durch Erhitzen (150°, 2 Stdn.) mit Chlorschwefelsäure, Neutralisieren mit Kreide, Überführen in das Kaliumsalz, Darstellen des Säurechlorids (Prismen) und Erhitzen (140°) dieses mit W. entsteht nur eine *Disulfosäure*, $C_6H_3(SO_3H)_2$ (Nadeln, ll. und zerfließlich), von der Konstitution $CH_3 : CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1 : 3 : 2 : 4$, resp. den noch möglichen Stellungen 1 : 3 : 4 : 6 und 1 : 3 : 4 : 5. — Von Derivaten der Säure seien erwähnt: a. *Kaliumsalz*, $C_6H_3(SO_3K)_2 + 2H_2O$, ll., krystallinisch. — b. *Ammoniumsalz*, $C_6H_3(SO_3NH_4)_2$, vierseitige Tafeln. — c. *Bariumsalz*, $C_6H_3(SO_3)_2Ba + 3H_2O$, Nadeln, ll. in W. — d. *Äthyläther*, $C_6H_3(SO_3.C_2H_5)_2$, Blättchen, ll. in A. — e. *Amid*, $C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$ (F. 249°, Nadeln, zwl. in W.). — f. *Säurechlorid*, $C_6H_3(SO_2Cl)_2$ (F. 129°, Prismen, zll. in Ä., Chlf.). — g. *Dioxy-m-xylol*, $C_6H_3(OH)_2$ (F. 149—150°, wl. in W., ll. in Ä.). — 2. Die Sulfonierung der nicht krystallisierenden m-Xylolsulfosäure ($CH_3 : CH_3 : SO_3H = 1 : 3 : 2$) führte zu zwei *Disulfosäuren*, resp. zunächst zu einem festen und einem flüssigen Säurechlorid. Die aus dem festen Chlorid gewonnene Säure ist mit der von der krystallisierenden Monosulfosäure abgeleiteten Disulfosäure identisch und besitzt daher die Konstitution ($CH_3 : CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1 : 3 : 2 : 4$). Der aus dem flüssigen Chlorid gewonnenen *Disulfosäure*, $C_6H_3(SO_3H)_2$ (Nädelchen), kann dann nur die Konstitution ($CH_3 : CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1 : 3 : 2 : 5$) zukommen. Das *Amid* derselben schm. bei 210°. — 3. Aus o-Xylol, resp. dem monosulfosauren Barium erhielt Vf. eine nicht krystallisierende o-Xyloldisulfosäure, $C_6H_3(SO_3H)_2$, von welcher u. a. dargestellt wurden: a. *Kaliumsalz* mit H_2O, Nadeln, ll. — b. *Bleisalz* mit $3H_2O$, Prismen. — c. *Chlorid* (F. 79°, Prismen, l. in Ä.). — d. *Amid* (F. 239°). e. *Dioxy-o-xylol*, $C_6H_3(OH)_2$ (Nädelchen aus W.), giebt, mit Phtalsäureanhydrid geschmolzen und in NaOH gelöst, eine fluoreszierende Lsg., und kommt daher den Sulfonylgruppen der Säure die Stellung 4 : 6 zu. — 4. Die aus der Monosulfosäure des p-Xylols gewonnene *p-Xyloldisulfosäure*, $C_6H_3(SO_3H)_2$ (Nadeln, wenig zerfließlich), giebt mit $3H_2O$ krystallisierende Barium- und Bleisalze, das *Chlorid* (F. 74 bis 75°, Prismen aus Ä.), das *Amid* (F. über 250°, amorph, wl.) und ist mit der von Jesse H. Holmes (**91**. II. 429) beschriebenen Säure identisch. — Hinsichtlich der Sulfonierung des m-Xylols (s. o.) erhielt Wischin (**90**. II. 871) nur eine Disulfo-

säure, sonst stimmen die Resultate dieses Forschers mit jenen des Vf. überein. (Jpr. [2.] **46**. 152—57. 26/7. [Febr.] Lund. Chem. Lab.) WACHTER.

A. R. Ling, *Halogenderivate des Chinons I.* (JCh. **61**. 558—81. — C. **92**. II. 165.) ARENDT.

A. R Ling und **J. L. Baker**, *Halogenderivate des Chinons II.* (JCH. **61**. 589 bis 593. — C. **92**. 165.) ARENDT.

H. Cousin, *Homobrenzkatechin.* Man stellt dasselbe durch Behandlung von Kreosol mit Jodwasserstoff dar. Vf. hat das Verf. folgendermaſsen modifiziert. Das Prod. der Rk. von HJ auf das auf 180° erhitzte Kreosol wird der fraktionierten Dest. unterworfen. Unter 230° geht unangegriffenes Kreosol über, das zwischen 230—265° übergehende enthält Homobrenzkatechin. Dasselbe wird mehrmals mit sd. W. behandelt, die wss. Lsg. wird nach dem Erkalten filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Man erhält einen dunkelbraunen Sirup, der sich über Schwefelsäure im Vakuum nach längerer Zeit modifiziert. Um das Homobrenzkatechin zu reinigen, wird der Sirup unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 19 mm Druck geht der gröſste Teil zwischen 210—215° als farblose, klebrige Fl. über, die zu einer festen M. von Homobrenzkatechin gesteht, namentlich, wenn man einen Krystall von früheren Darst. hineinwirft. Die Substanz ist noch nicht ganz rein und enthält etwas Brenzkatechin, ihr F. ist 49—50°. Vf. l. nun diese Substanz in Ä. und setzte etwas rauchende Salpetersäure hinzu. Hierbei entsteht das Mononitroderivat $C_7H_7NO_4$ in Form von goldgelben, in k. W. wl., in A. u. Ä. ll. Blättchen, die bei 79—80° schm., sich bei 180° zers. und von Alkalien dunkelrot gefärbt werden. Ein zweites, mit dem ersten isomeres Mononitroderivat entsteht, wenn man Homobrenzkatechin in W. l. und eine Lsg. von Na-Nitrit und HCl zusetzt. Dasselbe bildet schwefelgelbe Nadeln, die bei 180° unter beginnender Zers. schm. Diese Verb. giebt mit überschüssigem Alkali eine purpurrote Färbung. Setzt man gerade soviel Kali oder Ammoniak zu, bis diese Färbung eintritt, so erhält man beim Abkühlen schöne orangegelbe Nadeln einer Alkaliverb. Das Kalisalz hat die Formel $C_7H_6KNO_4.H_2O$. (Cr. **115**. 234—36. [25/7.*].) SACHSSE.

De Forcrand, *Konstitution des Pyrogallols.* Für die drei Hydroxyle im Pyrogallol kann man die Stellungen 1, 2, 3 oder auch 1, 2, 4 annehmen. Im Bezug auf die Wahl zwischen beiden Formeln herrscht in den Lehrbüchern eine gewisse Konfusion, obwohl man im allgemeinen die Stellung 1, 2, 3 vorzieht. Vf. bestätigt diese Formel durch seine Unters. der drei Natriumpyrogallole. (Cr. **115**. 284—86. [1/8.*].) SACHSSE.

W. P. Bradley und **F. B. Dains**, *Über die Einwirkung von Acetylchlorid auf o-Hydroxyaldehyde.* Durch die Einw. von Säurechloriden auf Salicylaldehyd entsteht Disalicylaldehyd. Ein Substitutionsprod. desselben, das *p-Dibromdisalicylaldehyd*, $C_{14}H_8Br_2O_3$, wird durch Einw. von Brom auf das Disalicylaldehyd erhalten, leichter aber durch eine der Bildung des nicht substituierenden Aldehyds analoge Kondensation, nämlich durch Einw. von Acetylchlorid auf Monobromsalicylaldehyd. Der gute Erfolg dieser Rk. veranlaſste die Vff. zur Prüfung, ob dieselbe auf alle Aldehyde anwendbar sei, welche eine Hydroxylgruppe in der o-Stellung besitzen. p-Chlorsalicylaldehyd wurde in Eg. gelöst und die Lsg. mit Acetylchlorid versetzt, worauf sofort Rk. unter Erwärmung eintritt; die Menge des Acetylchlorids soll nicht mehr als die Hälfte des Aldehyds betragen. Die Ausbeute an *Dichlordisalicylaldehyd*, $C_{14}H_8Cl_2O_3$, das sich beim Eingieſsen des Reaktionsprod. in W. ausscheidet, beträgt etwa 60—70% der theoretischen; es bildet lange dünne Fäden, hat F. 172°, ist all. in A., Ä., Eg., Chlf. und CS_2, wl. in PAe., l. sich in konz. H_2SO_4, und aus dieser Lsg. fällt beim Eingieſsen in W. p-Chlorsalicylaldehyd aus. Die Kondensation von

Dibrom- und von Dichlorsalicylaldehyd in Gegenwart von Acetylchlorid gelang nicht. p-Nitrosalicylaldehyd reagiert mit Acetylaldehyd in Eg.-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Eine geringe Reaktion tritt bei Erwärmung auf 100° im geschlossenen Rohr ein, doch konnte dabei nur eine kleine Menge einer bei etwa 220° schm., gelbe Krystalle bildenden Substanz gewonnen werden. Dafs dieselbe aus *Dinitrodisalicylaldehyd*, $C_{14}H_8(NO_2)_2O_8$, besteht, wurde durch die Analyse eines damit identischen Prod. bewiesen, welches bei Einw. von rauchender HNO_3 auf Disalicylaldehyd entsteht; es hat F. 221°, ist wl. in A., Eg., Ä., Chlf., CS_2 und PAe., etwas leichter l. in Bzl. und wird durch Auflösung in konz. H_2SO_4 und Verd. mit W. quantitativ in p-Nitrosalicylaldehyd, F. 126°, gespalten. o-Nitrosalicylaldehyd unterliegt nicht der Kondensation in Ggw. von Acetylchlorid.

α-Aldehydo-β-naphtol, welches nach KAUFMANN durch die Rk. von Chlf. und Kalilauge auf β-Naphtol entsteht, kondensiert sich sehr leicht unter dem Einfluſs von Acetylchlorid zu *β-Di-o-oxy-α-naphtaldehyd*, $C_{22}H_{14}O_3$, F. 241°. p-Methylsalicylaldehyd giebt fast die theoretische Ausbeute an *p-Dimethyldisalicylaldehyd*, $C_{16}H_{14}O_3$, F. 141°, dessen Molekulargewicht durch eine kryoskopische Bestimmung der Lsg. in Eg. ermittelt wurde. o-Aldehydosalicylaldehyd wird auch bei Erwärmung mit Acetylchlorid auf 150° nicht kondensiert. In Ggw. von Acetylchlorid scheinen sich alle o-Hydroxyaldehyde leicht zu kondensieren, in welchen nur KW-stoffgruppen direkt an den Benzolring gebunden sind. Die Einführung negativer Gruppen erschwert die Kondensation oder hebt sie auf. So verhindert die Ggw. eines Chlor- oder Bromatoms die Ausbeute um 30—40%, die einer Nitrogruppe in p-Stellung verhindert die Kondensation nahezu, die einer Nitrogruppe in o-Stellung oder von zwei Halogenatomen verhindert sie völlig. (AmCh. **14**. 293—300. Wesleyan University. April.)
BODLÄNDER.

W. J. Pope, *Die Krystallformen der Natriumderivate substituierter Anilsäuren.* (JCh. **61**. 581—88. — C. **92**. 166.) ARENDT.

C. Loring Jackson und **W. B. Bentley**, *Über die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bromtrinitrophenylmalonsäureester erhaltenen Produkte.* Wenn man die Natriumverb. des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters mit HCl oder H_2SO_4 behandelt, so erhält man den freien Ester, bei Behandlung mit HNO_3 aber eine Verbindung die durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff durch NO_2 aus dem Ester entstanden ist. Dieselbe Verb. bildet sich auch, aber langsamer, bei Einw. von HNO_3 auf den freien Ester. Analoge Körper wurden aus Bromdinitrophenylmalonsäureester und aus Trinitrophenylendimalonsäureester erhalten. Der Bromtrinitrophenylmalonsäureester: $C_6HBr(NO_2)_3CH(CO_2.C_2H_5)_2$, enthält aufser in den Äthylgruppen nur zwei Wasserstoffatome. Da die sauren Eigenschaften des Esters bei Eintritt der NO_2-Gruppe verschwinden, so folgt, dafs diese den Wasserstoff der Seitenkette und nicht den Benzolwasserstoff ersetzt. Das entstandene Prod. zersetzt nicht Alkalicarbonate. wird aber durch Natriumhydrat oder Alkoholat unter Bildung von Natriumnitrit angegriffen. Durch die weitere Einwirkung von HNO_3 auf die Verb. $C_6HBr(NO_2)_3C.NO_2(CO_2.C_2H_5)_2$ entsteht Bromnitrotartronsäureester, $C_6HBr(NO_2)_3C.OH.(CO_2.C_2H_5)_2$, und derselbe Körper entsteht neben anderen Prodd. auch beim Erhitzen des Körpers $C_6HBr(NO_2)_3C.NO_2(CO_2.C_2H_5)_2$ auf 124—126°. Es wird hierdurch wahrscheinlich gemacht, dafs die NO_2-Gruppe in der Seitenkette mittels eines Sauerstoffatoms und nicht mittels des Stickstoffs an den Kohlenstoff gebunden ist. Dies wird durch das Ergebnis der Einw. von Zinn und HCl auf den Körper $C_6H_2Br(NO_2)_3C.NO_2.(CO_2.C_2H_5)_2$ bewiesen, wobei das Chlorid von Amidoxyoxindol, $C_6H_3.NH_2.(CH.OH.CO.NH)HCl$, entsteht, während das Chlorid des Diamidoxindols hätte entstehen müssen, wenn die NO_2-Gruppe durch den Stickstoff an den Kohlenstoff gebunden wäre.

Das wie oben angegeben dargestellte *Nitrit des Bromtrinitrophenylmalonsäure-*

esters bildet dicke weiße Prismen, die sich bei Erhitzung auf 124—126° zersetzen und in eine blutrote Fl. übergehen. Die Lagg. der Substanz sind sehr unbeständig und haben zum Teil rote Farbe infolge des Auftretens von Zersetzungsprodd.; das geeignetste Lösungsmittel ist eine Mischung von Chlf. und A. Der Körper greift Alkalicarbonate nicht an, in alkoh. Kalilauge l. er sich allmählich unter Abspaltung von salpetriger Säure und Rotfärbung. Anilin greift den Körper sehr heftig an unter Bildung des *Nitrits des Anilidotrinitrophenylmalonsäureesters*, $C_6H(C_6H_5NH)(NO_2)_2C.NO_2.(CO_2.C_2H_5)_2$. Dieser Körper besitzt eine tiefrote Farbe und bildet gut ausgebildete Rhomboeder, schm. bei 119° unter Zers. und explodiert bei 120° heftig, ist unl. in k. W., wl. in A., ll. in Chlf., Bzl. und Aceton, l. in Natriumcarbonat bei Ggw. von A. unter Entstehung einer roten Lsg. Die Verb. hat saure Eigenschaften, und die Vff. nehmen an, daß der Wasserstoff der Anilidogruppe durch die Ggw. der drei Nitrogruppen saure Natur erhält. Daß dies der Fall sei, konnte nicht durch die Analyse der Natriumverb. dieses Körpers nachgewiesen werden, weil dieselbe nicht rein erhalten werden konnte, wohl aber durch die Analyse des *Natriumsalzes von Anilidotrinitrotoluol*, $C_6.CH_3.H.(C_6H_5.NNa)(NO_2)_2$.

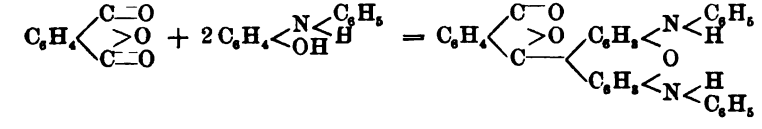
Erhitzt man den Bromtrinitrophenylmalonsäureester oder dessen Nitrit einige Zeit mit HNO_3, so entsteht *Bromtrinitrophenyltartronsäureester*, $C_6HBr.(NO_2)_2.C.OH.(CO_2.C_2H_5)_2$. Es liegt also hier ein Fall der Überführung eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs in die Hydroxylgruppe durch Einw. von HNO_3 vor, und gleichzeitig das Zwischenprod. dieser Rk., das oben beschriebene Nitrit. Der Tartronsäureester bildet weiße Säulen vom F. 156° und besitzt saure Eigenschaften. Durch die Einw. von Anilin wird Brom eliminiert unter Bildung von *Anilidotrinitrophenyltartronsäureester*, $C_6H.(C_6H_5NH).(NO_2)_2C.OH.(CO_2.C_2H_5)_2$. Dieser Körper bildet *zwei Modifikationen*, eine in orangeroten Säulen vom F. 143° krystallisierende, die bei höherer Temperatur entsteht, und eine in gelben Nadeln vom F. 122° krystallisierende. Die rote entsteht aus der gelben Modifikation durch Auflösung in A. und Krystallisation bei 60°, ferner bei Erwärmung der Substanz über ihren F., oder beim Kochen mit W.; die gelbe Modifikation entsteht aus der roten durch Auflösung in Eg. und Fällung durch W. Ob die eine Modifikation zu der anderen im Verhältnis der Polymerie steht, konnte nicht ermittelt werden. Der Anilidotrinitrophenyltartronsäureester besitzt stark saure Eigenschaften und bildet zwei Reihen von Salzen, $C_6H(C_6H_5.NH).(NO_2)_2.COM.(CO_2.C_2H_5)_2$ und $C_6H.(C_6H_5NM).(NO_2)_2.C.OM.(CO_2.C_2H_5)_2$. Merkwürdigerweise entsteht das Dinatriumsalz sogar bei einem Überschuß des Esters. Um zu prüfen, ob der Ester auch direkt durch Einw. von HNO_3 auf *Anilidotrinitrophenylmalonsäureester* entstehen würde, wurde der letztere durch Einw. von Anilin auf Bromtrinitrophenylmalonsäureester dargestellt. Die Verb. $C_6H.(C_6H_5NH).(NO_2)_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$, bildet gelbe Nadeln vom F. 133° und besitzt schwächer saure Eigenschaften, als die Oxyverb. Die letztere oder das oben beschriebene Nitrit durch Einw. von HNO_3 zu gewinnen, gelang nicht.

Der *Trinitrophenylendimalonsäureester*, F. 123°, wurde durch Behandlung mit HNO_3, D. 1,38, in das *Mononitrit*, $C_6H.(NO_2)_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2.C.NO_2.(CO_2.C_2H_5)_2$, übergeführt; dasselbe bildet citronengelbe Tafeln vom F. 111° ohne Zers. und besitzt saure Eigenschaften. Auch *Bromdinitrophenylmalonsäureester*, F. 75—76°, wird durch Behandlung mit HNO_3 in das Nitrit verwandelt. Dasselbe bildet dicke, rhombische Krystalle, hat weiße Farbe, schm. ohne Zers. bei 111°, ist unl. in k. W. und besitzt keine sauren Eigenschaften; Natronlauge greift die Verb. nur unter Abspaltung von salpetriger Säure an. Durch Reduktion mit Zinn und HCl wurde das *Chlorid des Amidoxyoxindols*, $C_6H_3.NH_2Cl.(CH.OH.CO.NH)$, erhalten; dasselbe krystallisiert in dunkelgelben Tafeln, ist l. in k., ll. in h. W., wl. in A., und in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Es gelang nicht, durch Einw. von Natriummalonsäureester auf

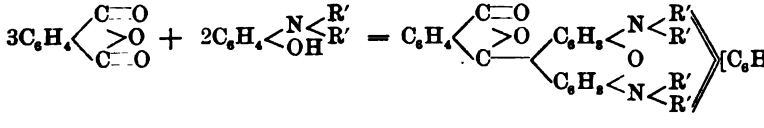
Bromdinitrophenylmalonsäureester den Dinitrophenylendimalonsäureester darzustellen. (AmCh. **14**. 331—63; Harvard College. Mai.) BODLÄNDER.

Arthur W. Palmer, *Notiz über die Reduktion von symmetrischem Triamidotrinitrobenzol.* In der Absicht, durch Reduktion von Triamidotrinitrobenzol zum Hexamidobenzol $C_6(NH_2)_6$ zu gelangen, versuchte der Vf. die Einw. von Zinkstaub und Eg., weil er annahm, daſs eine beständige Acetylverb. des Hexamidobenzols dabei entstehen würde. Es konnte aber kein krystallisiertes Prod. bei der Rk. erhalten werden. Wurde Zinn und HCl zur Reduktion benutzt, so entstand immer nur *Pentamidobenzol*, $C_6H(NH_2)_5$, und dies geschah auch bei Anwendung von weniger Zinn, als zur vollständigen Reduktion der drei Nitrogruppen nötig ist. Es wird also immer eine Nitrogruppe bei der Reduktion durch Wasserstoff ersetzt. (AmCh. **14**. 377—80; Univ. of Illinois. Mai.) BODLÄNDER.

P. Monnet, *Anisoline, neue Farbstoffe.* Schon 1882 hat Vf. das erste Phtaleïnderivat eines substituierten Amidophenols erhalten, indem er Phtalsäureanhydrid auf m-Oxydiphenylamin einwirken lieſs:



Das Produkt ist ein violetter Farbstoff, der indes ohne industrielle Anwendung geblieben ist. Seit dieser Zeit hat man neue Phtaleïne von derselben Konstitution entdeckt, die Derivate von dialkylierten m-Amidophenolen und Amidokresolen sind und als Rhodamine bezeichnet worden sind. Sie haben als allgemeine Formel im Augenblicke ihrer Bildung:



Diese Formel ergiebt, daſs sich diese Phtaleïne im Augenblicke ihre Bildung im Zustande von Phtalaten befinden und ein inneres Anhydrid enthalten, das auf Kosten der beiden Phenolgruppen gebildet ist. Seit den Arbeiten von BAEYER nimmt man an, daſs das Phtaleïn unter dem Einflusse einer wss. alkal. Lsg. ein Mol. W. an den O des inneren Anhydrids fixiert, um die Phenolhydroxyle zu regenerieren. Diese beiden neuen Hydroxyle tauschen, wie die im Fluoresceïn schon bestehenden, ihren H gegen das Metall der alkal. Fl. aus. Die Bildung der Anisoline bildet einen neuen Beweis für diese Interpretation der Phtaleïne.

Durch die Einw. von Phtalsäureanhydrid auf die anisolierten m-Amidophenole erhält man die entsprechenden Anisoline nicht. Es kann dies auch nicht anders sein, weil sich bei diesen Rkk. ein beständiges Anhydrid auf Kosten der Phenolhydroxyle bildet. Da nun die Entstehung der Anisoline die Zerstörung dieses Anhydrids verlangt, so können sie sich nicht gleichzeitig mit demselben bilden. Das ist aber anders, wenn man nach der Rk., bei der das Rhodamin entsteht, dies in K-Salz umwandelt. In diesem Falle können die beiden Metallatome durch zwei Alkoholradikale ersetzt werden. Als Beispiel für die Umwandlung eines Rhodamins in Anisolin wählt Vf. das Derivat des Diäthyl-m-amidophenols, da dasselbe am leichtesten darzustellen ist. Das K-Salz bildet ein krystallinisches Pulver, das bei 100° wasserfrei ist. Durch Einw. von Chlor-, Brom- oder Jodäthyl darauf bei 120° erhält man das Chlorhydrat

des Anisolins als grünliches, metallglänzendes, ll. Pulver. Das Jodhydrat ist ein in der Wärme wl., in der Kälte fast unl. Pulver, das Bromhydrat bildet grüne, in W. ll. Krystalle. Die benzylierten Anisoline entstehen unter denselben Bedingungen wie die äthylierten oder methylierten, nur muſs man dabei auf 140° erhitzen. Sie geben sehr leicht Sulfoderivate, und Vf. beschreibt die Darst. des Sulfoderivats des benzylierten Diäthyl-m-amidophenolphtaleïns. Das Natronsalz bildet ein hellrotes Pulver. Allgemein geben die Anisoline violettere Nüancen als die Rhodamine, von denen sie abstammen. Sie färben unterschiedslos alle Textilfasern prachtvoll rotviolett, namentlich Baumwolle, ohne Anwendung von Beizmitteln. Die Widerstandsfähigkeit der Anisoline gegen das Licht ist viel gröſser als die der meisten Anilinfarben. (BPar. [3.] **7**. 523—27. 20/7.) SACHSSE.

C. A. Bischoff und **A. Hausdörfer**, *Über Derivate der Anilido- und o-Toluidoessigsäure*. Es werden folgende Verbb. beschrieben: 71. *Anilidoessigsäureäthylester*, $C_6H_5NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (K. 273—274°, F. 58°, Blätter aus konz. Lg.-Lsg.), in glatter Rk. erhalten durch Erhitzen von Anilin mit Chloressigester (siehe auch P. J. MEYER, B. **8**. 1156):

$$2C_6H_5NH_2 + ClCH_2.CO_2.C_2H_5 = NH_2Cl.C_6H_5 + C_6H_5NH.CH_2.CO_2C_2H_5.$$

Durch konz. Alkali wird der Ester leicht zu Anilidoessigsäure (Phenylglycin) verseift, welch' letztere mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur die Acetylsäure, bei 160—180° neben dieser noch etwas Diphenyl-α-γ-diacipiperazin liefert. — 72. *Phenylimidodiessigsäureanhydrid*, $C_6H_5N<[CH_2.CO]_2>O$ (F. 148°, Tafeln, l. in Bzl., Chlf. etc.), erhalten durch Erhitzen (100°) der Phenylimidodiessigsäure mit Essigsäureanhydrid; giebt mit Anilin bei 150° das Monoanilid (F. 211—213°). Die Säure zers. sich bei der Dest. in CO_2, CO und Dimethyl-p-toluidin (K. 208—209°, bei 784 mm, farbl. Öl). — 73. *Diphenylhydantoin*, $\begin{matrix} C_6H_5.N.CH_2.CO.N.C_6H_5 \\ \llcorner\!\!\_\_CO\_\_\!\!\lrcorner \end{matrix}$ (F. 139°, farbl. Blättchen aus absol. A.), erhalten durch Eintragen von 5 g Phenylglycinanilid in eine Lsg. von 0,5 g Natrium in 12 g absol. A., Zusatz von 4,5 g Phosgen in Bzl.-Lsg. und Verseifen des Prod. mit konz. wss. Kalilauge. — 74. *Orthotoluidoessigsäureäthylester*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (K. 281° bei 746 mm, D^{20}. 1,058; farbl. Öl), aus Chloressigester (100 g) und o-Toluidin (175 g) durch Erhitzen (100°, 1½ Std.). — Behandeln der Bzl.-Lsgg. von Tolylglycintoluid (aus o-Tolylglycin u. Toluidin durch Erhitzen auf 170—175°), mit Phosgen $COCl_2$ führt zu *Di-o-tolylhydantoin*, $C_{17}H_{16}N_2O_2$, (F. 273—275° unter Rotfärbung, farbl., krystallin. Pulver, wl. in h. Bzl., CS_2, h. Chlf.). 75. *Acet-o-tolylglycin*, $CH_3.C_6H_4.N(COCH_3).CH_2.CO_2H$ (F. 210—212°, farbl. Tafeln aus verd. A.), aus o-Tolylglycin durch Erhitzen (bis auf 180°, 2 Stdn.) mit Essigsäureanhydrid. — 76. *Di-o-tolyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin*, $CH_3.C_6H_4N<\begin{matrix} CH_2.CO \\ CO.CH_2 \end{matrix}>NC_6H_4.CH_3$, (s. **89**. II. 453), erhalten durch Erhitzen (138°, 4 Stdn.) von Glycin mit Essigsäureanhydrid, wird durch reduzierende Mittel (Zn + HCl, Natriumamalgam u. Essigsäure) und ferner durch alkoh. Ammoniak nicht verändert, dagegen durch Amylalkohol und met. Natrium bis zum Tolylglycin gespalten. — 77. *o-Tolylimidodiessigsaures Ammonium*, $CH_3.C_6H_4.N(CH_2.CO_2.NH_4)_2$ (F. 158—160° unter NH_3- u. A.-Entw. schneeweiſse, krystallalkoholhaltige, sechsseitige Tafeln aus h. A., ll. in W.), aus der Säure mittels NH_3 in absol. A. — *o-Tolylimidodiessigsäurediamid*, $CH_3.C_6H_4.N(CH_2CONH_2)_2$ (F. 163—164°, weiſse, glänzende Blättchen aus absol. A.), mittels wss. konz. Ammoniak. — *o-Tolylimidodiessigsäureimid*, $C_{11}H_{12}N_2O_2$ (F 145—146°, weiſse Prismen aus h. A.), durch Erhitzen (165°, 4—5 Stdn.) des betr. Ammoniumsalzes. (B. **25**. 2270—80. 25/7. [22/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff und **A. Hausdörfer**, *Über Paratolylglycin und seine Derivate*. 78. *p-Toluidoessigsäureäthylester*, $CH_3.C_6H_4NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (F. 48—49°; K. 279°,

asymmetrische Krystalle; s. P. J. MEYER, B. **8**. 1159), erhalten aus Chloressigester und p-Toluidin, giebt bei der Verseifung mit konz. wss. Kalilauge und Zusatz von HCl bis zur beginnenden Tropäolinreaktion die *p-Toluidoessigsäure (p-Tolylglycin, p-Tolylglykokoll)*, $CH_2.C_6H_4NH.CH_2.CO_2H$ (F. 115—118°, farbl. Blättchen, ll. in A.). Dieses p-Tolylglycin giebt die Indigoreaktion (beim Erhitzen mit 2 Tln. feste KOH auf ca. 300° und Lösen der orangeroten Schmelze in W.). — Das SCHWEBEL'sche sog. p-Tolylglycin (F. 166—167°) erwies sich als das saure Toluidinsalz der p-Tolylimidodiessigsäure. Dasselbe giebt beim Erhitzen (200°; 1 Std.) mit p-Toluidin das — 79. *p-Tolylimidodiessigsäureditoluid*, $CH_2.C_6H_4N(CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$ (F. 213 bis 215°, farbl. Nädelchen aus h. A.), beim Behandeln mit konz. Sodalsg. *p-Tolylimidodiessigsäure*, $CH_2.C_6H_4N(CH_2.CO_2H)_2 + {}^1/_2H_2O$ (F. der wasserfreien Säure 120°, glänzende Nadeln, ll. in A., Ä., W. etc.). Die Einwirkungsprodukte von Essigsäureanhydrid auf das SCHWEBEL'sche Tolylglycin (F. 166—167°) erwiesen sich nach KOKELI als Acet-p-toluid, $C_9H_{11}NO$ (F. 147°), und als *p-Tolylimidodiessigsäuremonoamid*, $C_{11}H_{14}N_2O_3$ (F. 222°). — p-Tolylglycin (F. 116—118°) liefert mit Essigsäureanhydrid die schon von PAAL beschriebene *Acetylverb.* $CH_2.C_6H_4N(COCH_3)CH_2.CO_2H$ (F. 175—176°, farbl. Blättchen, ll. in A. etc.), und ferner beim Erhitzen (allmählich bis 200°) *Di-p-tolyl-α-γ-diacipiperaxin*, $CH_2.C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2CO\\COCH_2\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$ (F. 254 bis 255°, Nädelchen aus h. A.; schon von ABENIUS beschrieben). In den alkoholischen Mutterlaugen des letzteren befand sich — 80. das *Di-p-tolyl-α-δ-diacipiperaxin*, $CH_2.C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>NC_6H_4.CH_3$ (F. 185°, farbl. Nadeln aus A.), welches durch alkoh. Kali zu dem *p-Tolylimidodiessigsäuremonotoluid*, $C_{18}H_{20}N_2O_3$ (F. 222°, s. **90**. II. 352), und durch alkoh. Ammoniak zu *p-Tolylimidodiessigsäure-p-toluidamid*, $CH_2.C_6H_4N(CH_2CONH_2)(CH_2CONHC_6H_4.CH_3)$ (F. 209°, farbl. Nadeln aus der h. Lsg., identisch mit der von OSTOLCKI erhaltenen Verb., s. **90**. II. 352), gespalten wird. Als Nebenprod. tritt hierbei in geringer Menge wahrscheinlich das Toluid des Tolylglycinyltolylglycins, $C_{25}H_{27}N_3O_3$ (F. 142—145°), auf. — 81. *Di-p-tolylhydantoin*, $C_{17}H_{16}N_2O_2$ (F. 175°, farbl. Blättchen aus A.), aus Tolylglycintoluid (in Xylollsg.) mittels Phosgen (in Toluollsg.). Nimmt man statt des Phosgens dessen Homologes, das Chloracetylchlorid, so resultiert bei der Einw. auf das Tolylglycintoluid das intermediäre Chloracetyl-p-tolylglycintoluid, $C_{18}H_{19}N_2O_2Cl$ (F. 158°, weifse Nadeln aus 96%ig. A.). (B. **25**. 2280—90. 25/7. [22/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff und **A. Hausdörfer**, *Über Derivate der Naphtalidoessigsäuren.* — 82. *α-Naphtalidoessigsäureäthylester*, $C_{10}H_7NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (K. 244° bei 5 mm, gelbliches Öl, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W.), aus Monochloressigester (50 g), α-Naphtylamin (99 g) und calcinierter Soda (45 g) durch Erhitzen, liefert bei der Verseifung α-Naphtylglycin; das durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das *α-Dinaphtyl-α-γ-diacipiperaxin*, $C_{24}H_{18}N_2O_2$ (F. 275°, Blättchen, l. in h. Eg., h. A. etc.; s. STEFANOWSKY, **90**. II. 353), übergeführt wird. Letzteres wird beim Erhitzen mit alkohol. Kalilsg. (1 Mol.) in — 83. *α-Naphtylglycin-α-naphtalidoessigsäure*, $C_{10}H_7NH.CH_2.CO.N(C_{10}H_7).CH_2.CO_2H$ (F. 180°, weifses Pulver, ll. in h. A., Bzl.), gespalten. Als Hauptprod. entsteht hierbei — 84. *Acetyl-α-naphtylglycin*, $C_{10}H_7.N(CH_2CO).CH_2.CO_2H$ (F. 156°, farbl. Krystalle, ll. in h. W., A. etc.), welches auch durch Übergiefsen des α-Naphtylglycins (20 g) mit Acetylchlorid (22 g) dargestellt wurde. — Beim Erhitzen geht das α-Naphtylglycin (α-Naphtalidoessigsäure) in das Anhydrid $C_{10}H_7NH.CH_2CO.O.COCH_2.NHC_{10}H_7$ (F. 273°, unl. in Alkalien; s. **89**. II. 454), über. — 85. *α-Naphtylglycinnaphtalid*, $C_{10}H_7NH.CH_2.CO.NHC_{10}H_7$ (F. 160°, Nädelchen aus A), erhalten durch Erhitzen (etwas über 200°) von α-Naphtylamin mit α-Naphtylglycin, giebt mit Natriumamylat und Monochloressigester das α-Dinaphtyl-αγ-diacipiperazin, $C_{24}H_{18}N_2O_2$ (F. 276°, weifse Nadeln), welches mit dem aus α-Naphtylglycin

und Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper identisch ist. — 86. *β-Naphtalidoessigsäureäthylester*, $C_{10}H_7NH.CH_2CO_2.C_2H_5$ (F. 88°. Nadeln aus Ä.), analog der *α*-Verb. dargestellt, giebt bei der Verseifung mit alkoh. Kali das *β*-Naphtylglycin (F. 136°; s. **90.** II. 353), welches beim langsamen Erhitzen in das *β*-Dinaphtyl-*α*-*γ*-diacipiperazin (**90.** II. 353) übergeht, beim raschen Erhitzen dagegen Kohlensäure abspaltet. — Mit Essigsäureanhydrid erhitzt (150°; 2 Stdn.), wurde aus dem *β*-Naphtylglycin das *Acet-β-naphtylglycin*, $C_{10}H_7.N(COCH_3).CH_2.CO_2H$ (F. 172°, Nadeln aus Chlf.), gewonnen. (B. **25.** 2290—98. 25/7. [22/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.)

WACHTER.

C. A. Bischoff und **A. Hausdörfer**, *Über Derivate der α-Amidopropionsäure.* 87. *α-Anilidopropionsäure*, $C_6H_5NH.CH(CH_3)CO_2H$, sowohl von F. TIEMANN (B. **15.** 2036) vom Cyanhydrin des Acetaldehyds aus mittels Anilin etc., als auch von O. NASTVOGEL (**89.** II. 453) durch Verseifung des aus Anilin und *α*-Brompropionsäureester gewonnenen Äthylester dargestellt, liefert nach den Unterss. von NASTVOGEL mit Essigsäureanhydrid drei isomere Diphenyl-*α*-*γ*-dimethyl-*β*-*δ*-diazipiperazine von den FF. 183,5°, 172—173° und 144—146°. Die höchst schm. Modifikation wird mit „Para", die bei 172—173° schm. mit „Antiverb." bezeichnet, da die letztere aus der ersteren darstellbar ist, und aufserdem beide auch auf einem anderen Wege erhalten wurden. Zur Unters. der Frage, ob die geometrisch-isomeren Piperazine auch bei in alkal. Lsg. geleiteter Rk. entstehen, erhitzten (100°; 4 Std.) Vff. *α*-Brompropionsäureanilid, $C_6H_5NH.CO.CHBr.CH_3$ (F. 99°) mit alkoh. Kalilauge und erhielten in der Hauptmenge *α-Äthoxypropionsäureanilid*, $C_6H_5NH.CO.CH(OC_2H_5)CH_3$ (F. 62 bis 63°, schneeweifse Nadeln aus Lg.), u. in geringer Menge Para- u. Anti-piperazin von den FF. 183° und 172—173°. Ein Piperazin vom F. 144—146° wurde nicht erhalten. — 88. *α-o-Toluidopropionsäureäthylester*, $CH_3.C_6H_4NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (K. 277—278° bei 760 mm, schwach gelbes Öl von angenehmem Geruch, D^{20}. 1,047), aus o-Toluidin und *α*-Brompropionsäureester, giebt verseift die *α-o-Toluidopropionsäure*, $C_{10}H_{13}NO_2$ (F. 112—115°, weifse Blättchen aus verd. A.; s. **86.** 791), aus welcher mittels Essigsäureanhydrid die *Acetsäure*, $CH_3.C_6H_4N(COCH_3)CH(CH_3)CO_2H$ (F. 177°, weifse Blättchen aus A., ll. in h. W. etc.), resultiert. — 89. *α-p-Toluidopropionsäureäthylester*, $CH_3.C_6H_4NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (F. 35°, K. 278—279°, Tafeln), aus p-Toluidin und *α*-Brompropionsäureester: Derivate desselben; *α-p-Toluidopropionsäure*, $C_{10}H_{13}NO_2$ (F. 158°, silberglänzende Blättchen aus 50%igem A.), spaltet beim raschen Destillieren CO_2 unter Bildung von *Äthyl-p-toluidin*, $CH_3.C_6H_4NH.C_2H_5$ (K. 217°) ab, liefert beim langsamen Erhitzen (200—210° im CO_2-Strom) für sich oder mit Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von W. zwei geometrisch-isomere *Di-p-tolyl-α-γ-diacipiperaxine*, $CH_3.C_6H_4N<\begin{matrix}CH(CH_3)CO\\CO(CH_3)HC\end{matrix}>NC_6H_4.CH_3$, und zwar im ersteren Falle hauptsächlich die *Paraverbindung* (F. 248°, farblose Nadeln, ll. in Bzl., unl. in W.), im zweiten Falle hauptsächlich die *Antiverbindung* (F. 191—195°, Prismen, ll. in Bzl., unl. in W.). — *Acet-p-toluidopropionsäure*, $C_{12}H_{15}NO_3$ (F. 166°, weifse Blättchen, l. in Eg., h. W., A. etc.) — 90. *α-Naphtalidopropionsäureäthylester*, $C_{10}H_7NH.CH(CH_3)CO_2.C_2H_5$ (F. 65,5°, kleine Wärzchen, ll. in h. A., Ä. etc., unl. in W.), aus *α*-Naphtylamin und *α*-Brompropionsäureäthylester; Derivate: *α-Naphtalidopropionsäure*, $C_{10}H_7NH.CH(CH_3)CO_2H$ (F. 161°, farblose Schüppchen aus Bzl.), zersetzt sich in CO_2 und *Äthyl-α-naphtylamin*, $C_{10}H_7NH.C_2H_5$ (K. 303°, hellgelbes Öl). — 91. *β-Naphtalidopropionsäureäthylester*, $C_{10}H_7NH.CH(CH_3)CO_2.C_2H_5$ (F. 84°, säulenförmige Prismen aus A.), erhalten neben *ββ*-Dinaphtylamin, $C_{20}H_{15}N$ (F. 172°), aus *α*-Brompropionsäureäthylester u. *β*-Naphtylamin; Derivate: *β-Naphtalido-α-propionsäure*, $C_{13}H_{13}NO_2$ (F. 170—171°, aus A.), zersetzt sich beim Destillieren in CO_2 und Äthyl-*β*-naphtylamin, $C_{10}H_7NH.C_2H_5$ (K. 315—316°, Öl). — Mit Acetylchlorid behandelt, giebt die Säure neben der *Acetylverbindung*, $C_{15}H_{15}NO_3$ (F. 199—200°, farb-

lose Prismen, ll. in A., Chlf.), das *β-Dinaphtyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazin*, $C_{10}H_7N<\frac{CH(CH_3)CO}{CO(CH_3)HC}>NC_{10}H_7$ (F. 269°). (B. **25**. 2298—2313. 25/7. [22/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff und **N. Mintz**, *Über Derivate der α-Amidonormalbuttersäure.* 92. *Anilidonormalbuttersäure*, $C_6H_5NH.CH(C_2H_5)CO_2H$ (F. 143°, s. NASTVOGEL **89**. II. 453. **90**. II. 303), erhalten aus α-Bromnormalbuttersäure und Anilin, zersetzt sich beim raschen Destillieren in CO_2 und Normalpropylanilin, $C_6H_5NH.CH_2.C_2H_5$ (K. 216—220° bei 750 mm, Öl), giebt mit Acetylchlorid die *Acetanilidonormalbuttersäure*, $C_{12}H_{15}NO_3$ (F. 118°, Prismen aus Bzl.). Durch Kochen von α-Brombuttersäureanilid mit alkoh. Kali erhielten Vff. von den von O. NASTVOGEL (**90**. II. 303) beschriebenen vier Diacipiperazinen (FF. 260°, 163°, 145°, 194—200°), die *Paraverbindung* $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (F. 268°), welche durch Kalispaltung in das *Antipiperazin*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (F. 146°, Nadeln, resp. Prismen aus Bzl.), überging und wieder aus letzterem durch Kochen mit alkoh. Kali zurückgewonnen werden kann (s. NASTVOGEL). — 93. *α-o-Toluidonormalbuttersäureäthylester*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_2.CH_3).CO_2.C_2H_5$ (K. 278° bei 762 mm, hellgelbes Öl, D^{20}. 1,019), aus o-Toluidin und α-Bromnormalbuttersäureester, giebt verseift die freie Säure $C_{11}H_{15}NO_2$ (F. 84°, Prismen, ll. in A., Ä. etc.). Letztere lieferte das *Acetylderivat* $C_{13}H_{17}NO_3$ (F. 114—116°, Krystalle aus absolutem Ä., ll. in A., Chlf. etc.), und wird beim raschen Erhitzen wesentlich in CO_2 und *Normalpropyl-o-toluidin*, $C_{10}H_{15}N$ (K. 230° bei 766 mm, Öl), beim langsamen Erhitzen (120—180°) unter Wasserabspaltung und Piperazinbildung zersetzt. — 94. *α-p-Toluidonormalbuttersäureäthylester*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_2.CH_3).CO_2.C_2H_5$ (K. 278—280°, hellgelbe Fl., resp. F. 30,5°, farblose Prismen, ll. in A. etc), mittels p-Toluidin. Die freie Säure $C_{11}H_{15}NO_2$ (F. 153—156°, Blättchen aus Ä.), zersetzt sich beim Destillieren in CO_2 und *Normalpropyl-p-toluidin*, $C_{10}H_{15}N$ (K. 235° bei 761 mm, hellgelbes Öl von angenehm kümmelartigem Geruch), und giebt mit Essigsäureanhydrid neben *Acetyl-α-p-toluidonormalbuttersäure*, $C_{13}H_{17}NO_3$ (F. 149°, Nadeln aus wss. A.), zwei geometrisch-isomere *Di-p-tolyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazine*, $CH_3.C_6H_4N<\frac{CH(C_2H_5).CO}{CO.(C_2H_5)HC}>NC_6H_4.CH_3$ (FF. 256°, Prismen und 204—210°, Nadeln, ll. in h. A., Bzl., Chlf.). — 95. *α-Naphtalidonormalbuttersäureäthylester*, $C_{10}H_7NH.CH(CH_2.CH_3).CO_2.C_2H_5$ (F. 80°, weifse Nadeln aus A.), mittels α-Naphtylamin. Die freie Säure $C_{14}H_{15}NO_2$ (F. 126°, Täfelchen aus verd. A.), zersetzt sich bei 200° in CO_2 und *Normalpropyl-α-naphtylamin*, $C_{13}H_{15}N$ (K. 316—318° bei 771 mm, hellgelbes Öl). — 96. *β-Naphtalidonormalbuttersäureäthylester*, $C_{16}H_{15}NO_2$ (F. 69°, K. 264° bei 43 mm, Prismen), mittels β-Naphtylamin. Die freie Säure $C_{14}H_{15}NO_2$ (F. 158°, Krystalle aus A.), zersetzt sich bei der Dest in CO_2 und *Normalpropyl-β-naphtylamin*, $C_{13}H_{15}N$ (K. 322—324° bei 761 mm, gelbliches, sich dunkelrotbraun färbendes Öl.). (B. **25**. 2314—2325. 25/7. [22/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff und **N. Mintz**, *Über Anilidoisobuttersäuren.* Durch Erhitzen (100°) von Anilin mit α-Bromisobuttersäureester entsteht. — 97. *Anilidoisobuttersäureäthylester*, $C_6H_5NH.C_4H_6.CO_2.C_2H_5$ (F. 30°, K. 270—271° bei 759 mm, Hauptfraktion der Dest., dicke Säulen), welcher bei der Verseifung eine mit der TIEMANN'schen aus dem Nitril, $(CH_3)_2COH.CN$, mittels Anilin erhaltenen α-Anilidoisobuttersäure (F. 185°) identische Säure ergab. Nach der BISCHOFF'schen „dynamischen Hypothese" müfste aber in beiden Rkk. der Anilinrest durch die Häufung der Alkylgruppen in die β-Stellung dirigiert werden, so dafs also die fragliche Säure nicht die α-, sondern die β-Anilidoisobuttersäure wäre. Hierfür sprach einerseits der nicht quantitative Verlauf des Prozesses und andererseits die Verschiedenheit des Leitvermögens der Anilido- und auch Toluidoisobuttersäuren von jenem der α-substituierten Fettsäuren.

— Es gelang nun Vff. durch Verseifung des direkt erhaltenen Esters mit Kali im Wasserdampfstrom, wiederholte fraktionierte Fällung der Säuren mit verd. Salzsäure und systematische Behandlung der Fraktionen von gleichem F. mit Ä. eine hochschmelzende (F. 184—185°, $^4/_5$ Teil) und eine niedriger schm. (F. 142°, $^1/_5$ Teil) Säure, beide von der Zus. $C_6H_5NH.C_5H_8.CO_2H$, zu isolieren, von welchen die erstere die *β-* und die zweite die *α*-Anilidoisobuttersäure ist. — 98. *β-Anilidoisobuttersäure*, $C_6H_5NH.CH_2.CH(CH_3)CO_2H$ (F. 184—185°, Nadeln aus h. W., l. in Bzl., identisch mit der von TIEMANN, B. **15**. 2041 erhaltenen Säure), giebt mit Acetylchlorid die *β-Acetylanilidoisobuttersäure*, $C_6H_5N(COCH_3)CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (F. 174°, farblose Blättchen, l. in A., Ä. etc.) und wird bei der Dest. in Anilin, ein Lakton $C_{14}H_{17}NO_3$ und W. zerlegt:

$$2C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5NH_2 + C_{14}H_{17}NO_3 + H_2O.$$

Die bei der Zers. erwartete *Methacrylsäure* fand sich im Destillate nicht, dagegen im krystallinischen Anteil des Destillates das erwähnte Lakton (F. 120°, ll. in Chlf. etc.), so daſs der Destillationsvorgang bei der *β*-Anilidoisobuttersäure nach folgenden Gleichungen verlief:

1. $C_6H_5NH.CH_2.CH(CH_3)CO_2H = C_6H_5NH_2 + CH_2 : C(CH_3).CO_2H$,
2. $C_6H_5.NH.CH_2.CH(CH_3)CO_2H + CH_2 : C(CH_3).CO_2H =$

$H_2O + C_6H_5N(CH_2.CH(CH_3)CO_2H)—CO.C(CH_3) : CH_2$ = durch intramolekulare Umlagerung:

α-Oxyisobutyryl-*β*-anilidoisobuttersäurelakton (I) oder
β-Oxyisobutyryl-*β*-anilidoisobuttersäurelakton (II):

I $\quad C_6H_5N(CH_2.CH(CH_3)CO).CO.C(CH_3)_2O$ $\quad$ oder $\quad$ II $\quad C_6H_5.N(CH_2 . CH(CH_3)CO).CO.CH(CH_3)CH_2 > O.$

99. *α-Anilidoisobuttersäure*, $C_6H_5NHC(CH_3)_2.CO_2H$ (140—142° unter Gasentw., Prismen aus Chlf., l. in h. W., tiefgrüne Färbung mit $CuSO_4$), wird, wie alle *α*-Amido-, resp. Anilido- etc. substituierten Fettsäuren, bei der Dest. unter CO_2-Entw. zersetzt, und resultiert hierbei *Isopropylanilin*, $C_9H_{13}N$ (K. 215—218° bei 772 mm, hellgelbes Öl). (B. **25**. 2326—34. 25/7. [22/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytech.) WACHTER.

C. A. Bischoff und **N. Mintz**, *Über Toluidoisobuttersäuren*. 100. *o-Toluidoisobuttersäureäthylester*, $CH_3.C_6H_4NH.C_5H_8.CO_2.C_2H_5$ (F. 57°, K. 272,8° bei 759 mm, asymmetrische Krystalle, ll. in Ä. etc.), erhalten aus o-Toluidin und *α*-Bromisobuttersäureester. Die fraktionierte Dest. führte auch hier, wie bei den betreffenden Anilidoverbb., nicht zu einer Trennung der erwarteten beiden Ester. Es wurden daher sowohl der Rohester als auch der bei 57° schm. Anteil verseift, die Säuren fraktioniert, gefällt und hierbei neben einer öligen, beim Erhitzen CO_2 abspaltenden Säure (wahrscheinlich *α*-Toluidoisobuttersäure) die *β-o-Toluidoisobuttersäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3)CO_2H$ (F. 112°, farblose Tafeln aus Ä.), erhalten. Letztere giebt die *Acetylverbindung* $C_{12}H_{17}NO_3$ (F. 219°, farblose Warzen aus h. absoluten A.) und spaltet sich bei der Dest. in W., o-Toluidin u. *β-Oxyisobutyryl-o-toluidoisobuttersäurelakton*, $C_7H_7.N(CH_2.CH(CH_3)CO).CO.C_5H_6.O$ (F. 95°, farblose, prismatische Nadeln aus A.). — 101. *p-Toluidoisobuttersäureäthylester*, $CH_3.C_6H_4NH.C_5H_8.CO_2.C_2H_5$ (F. 36°, K. 278° bei 761,5 mm, hellgelbes Öl, erstarrt zu monosymmetrischen Krystallen, l. in A. etc., der flüssig gebliebene Teil von derselben Zus. wie der feste), erhalten mittels p-Toluidin. Mit KOH im Wasserdampfstrom verseift und mit verd. Salzsäure fraktioniert gefällt wurden. — 102. *p-Toluidoisobuttersäuren*, $CH_3.C_6H_4.NH.C_5H_8.CO_2H$, von den FF. 194

bis 196° und 149—150°, letztere in geringer Menge, erhalten. — Diese sind: a. *β-p-Toluidoisobuttersäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3)CO_2H$ (F. 194—196°, farbl. Prismen aus A., Nadeln aus Ä.), liefert die *Acetylsäure*, $C_{12}H_{17}NO_3$ (F. 206°, Blättchen aus absolutem A.) und zersetzt sich bei der Dest. in W., p-Toluidin und *Oxyisobutyryl-p-tolyl-β-isobuttersäurelakton*, $C_{15}H_{19}NO_3$ (F. 170°, unsymmetrische, sechsseitige Tafeln aus A.). — Dasselbe Lakton entsteht auch bei der Dest., resp. Darst. des p-Toluidoisobuttersäureäthylesters (s. o.). — b. *α-p-Toluidoisobuttersäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$ (F. 149—150°, Tafeln aus Aceton), giebt, mit Acetylchlorid übergossen, die *α-Acetyl-p-toluidoisobuttersäure*, $C_{13}H_{17}NO_3$ (F. 144—146°, Prismen aus Ä.), und bei der Dest. unter CO_2-Entw. *Isopropyl-p-toluidin*, $C_{10}H_{15}N$ (K. 230—231° bei 756 mm). — Obige Verss. ergaben, dafs bei Einw. von Bromisobuttersäurester auf primäre Basen der aromatischen Reihe je zwei Säuren entstehen, von welchen die β-Säure wegen des höheren F. und der im allgemeinen geringeren Löslichkeit leichter isolierbar ist. (B. **25**. 2334—45. 25/7. [22/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

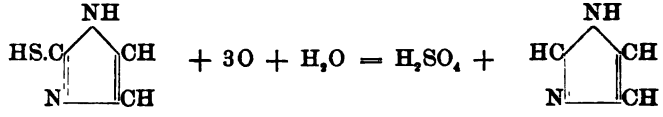
C. A. Bischoff und **N. Mintz**, *Über Derivate der α- und β-Naphtalidoisobuttersäure, sowie über das Phenyl- und p-Tolyl-β-alanin.* 103. *α-Naphtalidoisobuttersäureäthylester*, $C_{10}H_7NH.C_6H_6.CO_2.C_2H_5$ (F. 76,5°, anscheinend rhombische Tafeln aus A.), durch Erhitzen (175—200°) von α-Bromisobuttersäureester mit α-Naphtylamin und calc. Soda gewonnen, wird zu *α-Naphtalidoisobuttersäure* (α-Naphtyl-β-amidoisobuttersäure), $C_{10}H_7NH.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (F. 146°, farbl., unsymmetrische, sechsseitige Tafeln aus A., Aceton), verseift. Letztere giebt mit Acetylchlorid die *Acetylsäure*, $C_{16}H_{17}NO_3$ (F. 246° unter Zers., farbl. Tafeln aus Chlf.), und verhält sich wie ein Derivat der β-Säuren (s. v. Abh.). — 104. *β-Naphtalidoisobuttersäureäthylester*, $C_{10}H_7NH.C_6H_6.CO_2.C_2H_5$ (F. 58°, farbl. Prismen aus A.), mittels β-Naphtylamin. — Die *β-Naphtalidoisobuttersäure*, $C_{14}H_{15}NO_2$ (F. 188°, Blättchen aus A.), giebt bei der Dest., wie alle β-Säuren, keine Kohlensäure, sondern W. ab, und zeigt auch die aus derselben dargestellte *Acetylsäure*, $C_{16}H_{17}NO_3$ (F. 188°, Nädelchen aus 60%ig. A.; Wärzchen aus Bzl.), ein einem Derivat der β-Amidoisobuttersäure entsprechendes elektrisches Leitvermögen. — Zur weiteren Bestätigung für die Richtigkeit der Auffassung obiger Derivate der Isobuttersäure als Derivate der β-Amidoisobuttersäure stellten Verff. aromatische Derivate einer Säure dar, welche das durch den Ammoniakrest zu ersetzende Halogenatom von vornherein in der β-Stellung enthielt. Es geschah dieses sowohl durch Einw. von Anilin, als auch von p-Toluidin auf β-Jodpropionsäure und ergab sich, dafs sich die Derivate der β-Amidopropionsäure anders verhalten, als die der α-Amidopropionsäure. Letztere spalten CO_2, erstere, entsprechend den Derivv. der β-Amidoisobuttersäure, Anilin (resp. p-Toluidin) ab. Der Grund für das verschiedene Verhalten beim Erhitzen ist demnach in der α-, resp. β-Stellung des Ammoniakrestes zu suchen. — 105. *β-Anilidopropionsäure (Phenyl-β-alanin)*, $C_6H_5NH.CH_2.CH_2.CO_2H$ (F. 59—60°, schwach gefärbte glzd. Blättchen aus Chlf. mittels Lg.; ll. in A. etc.; unl. in Lg.), aus β-Jodpropionsäure und Anilin. — *β-p-Toluidopropionsäure (p-Tolyl-β-alanin)*, $CH_3.C_6H_4NH.CH_2.CH_2.CO_2H$ (F. 86°, perlmutterglzd. Schüppchen aus h. Bzl.; sll. in Ä., A. etc.), mittels p-Toluidin. (B. **25**. 2345—54. 25/7. [22/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytech.) WACHTER.

W. Marckwald, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Imidazole und der Konstitution des Glyoxalins.* A. WOHL und W. MARCKWALD (**89**. I. 514, II. 79) erhielten durch Einw. von Säuren auf den Phenyl- und Methylacetalylthioharnstoff unter Abspaltung von A. Merkaptane der Imidazolreihe, welche durch Oxydation der Hydrosulfürgruppen *v*-Phenyl-, resp. *v*-Methylimidazol ergaben. Letzteres erwies sich identisch mit dem Methylglyoxalin, und war hierdurch die JAPP'sche Glyoxalinformel experimentell bestätigt. In Gemeinschaft mit AL. ELLINGER gelang es Verf., auf analogem Wege das Glyoxalin selbst synthetisch zu gewinnen, und ferner in Gemeinschaft mit B. GE-

SELL, E. KOMOLL und P. SOMMERFELD dem *v*-Phenylimidazol analog zusammengesetzte aromatische Substitutionsprodd. des Imidazols darzustellen. — I. *Synthese des Glyoxalins:* Amidoacetal, am besten erhalten durch Erhitzen (125—130°, 10 Std.) von Chloracetal (1 Tl.) mit gesättigtem alkoh. Ammoniak (20 Tle.), wird zunächst durch Rhodankalium in rhodanwasserstoffsaures Amidoacetal übergeführt und dieses auf ca. 140° erhitzt. Es findet Umlagerung des Salzes zum Thioharnstoff und sogleich unter Abspaltung von A. Übergang des letzteren in *μ-Imidazolylmerkaptan*, $C_3H_4SN_2$ (F. 222°; beginnende Z. 210°; ll. in h. W., A.), nach der Gleichung:

$$H.SCN.NH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2 = NH_2—CS—NH.CH_2CH(OC_2H_5)_2 = HS.\underset{\underset{N}{\|}}{C}.NH.\underset{\underset{CH}{\|}}{CH} + 2C_2H_6O$$

statt. Letzteres wird beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (10%ig) unter Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure in *Glyoxalin* (*Imidazol*), $C_3H_4N_2$ (F. 88°, K. 257°), nach der Gleichung:



verwandelt. — Sonstige Verbb.: 1. *Diacetalylharnstoff*, $CS:[NHCH_2.CH(OC_2H_5)_2]_2$ (F. 54°, Krystalle aus Lg.), aus Amidoacetal und CS_2. — 2. *Acetalylharnstoff*, $NH_2.CO.NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (F. 105°, krystallin. Masse aus h. W.), aus salzs. Amidoacetal und Kaliumcyanat. — 3. *μ-Imidazolon*, $C_3H_4N_2O$ (schm. unter Zers., Kryställchen, ll. in h. W.), aus Acetalylharnstoff und Schwefelsäure, wird nicht zu Glyoxalin reduziert. — 4. *Imidazolyl-μ-methylsulfid*, $C_4H_6SN_2$ (F. 139°, K. 251—252° unter geringem Methylmerkaptangeruch, weiſse Krystalle aus W.), aus dem *μ*-Imidazolylmerkaptan (s. o.) mittels Jodmethyl. — II. *Acetalyl-p-tolylthioharnstoff*, $CH_3.C_6H_4NH.CS.NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (F. 54—56°, Krystalle, sll. in A. etc.), erhalten aus Amidoacetal und p-Tolylsenföl, giebt, wie alle aus aromatischen Senfölen mit Amidoacetal gebildeten Thioharnstoffe, mit Pikrinsäure eine Verb. $C_{14}H_{22}N_2SO_4.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 205°, citronengelbe Krystalle, wl.) und wird beim Kochen (ca. 1 Std.) mit verd. Salzsäure unter Alkoholabspaltung in *v-p-Tolylimidazolyl-μ-merkaptan* (I), $C_{10}H_{10}N_2S$ (F. 205° unter beginnender Z., weiſse, silberglzd. Blättchen, l. in h. W.), umgewandelt. Letzteres wird durch 10%ig. Salpetersäure zu *v-p-Tolylimidazol* (II), $C_{10}H_{10}N_2$ (K. 285°, gelbl. Krystalle, sll. in A. etc., wl. in W.; intensiver Pilzgeruch) oxydiert. Diese Base giebt gut krystallisierende Salze, z. B. das Pikrat (F. 179°). — III. *Acetalyl-m-xylylthioharnstoff*, $(CH_3)_2C_6H_3.NH.CS.NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (F. 53°, Krystalle, ll. in A. etc.), aus as-m-Xylylsenföl (K. 253°, F. 14°) und Amidoacetal, liefert in analoger Weise, wie oben, *v-m-Xylylimidazolyl-μ-merkaptan*, $C_{11}H_{12}N_2S$ (F. 192°, perlmutterglzd. Blättchen aus h. W.), und dieses das *v-m-Xylylimidazol* (III), $C_{11}H_{12}N_2$ (K. 279°, F. 32°, farbl. Krystallmasse, ll. in A. etc., wl. in W.). — IV. *Acetalyl-α-naphtylthioharnstoff*, $C_{10}H_7NH.CS.NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (F. 112°, weiſse Krystalle, ll. in Ä., Bzl. etc.), aus *α*-Naphtylsenföl (F. 58°, Nadeln) und Amidoacetal, liefert (wie oben) das *v-α-Naphtylimidazolyl-μ-merkaptan*, $C_{13}H_{10}N_2S$ (F. 242° unter Zers., weiſse Krystalle, l. in Ä., wl. in W., A.) und dieses das *v-α-Naphtylimidazol* (IV), $C_{13}H_{10}N_2$ (F. 62°, farbl. Krystalle, ll. in A. etc.; unl. in W.). — Von den beschriebenen Harnstoffen, Merkaptanen und Imidazolen werden vom Verf. Salze, resp. Derivate beschrieben.

I $HS.\underset{\underset{N}{\|}}{C}.N(C_7H_7).\underset{\underset{CH}{\|}}{CH}$ II $HC.\underset{\underset{N}{\|}}{N}.N(C_7H_7).\underset{\underset{CH}{\|}}{CH}$ III $HC.\underset{\underset{N}{\|}}{N}.N(C_6H_9).\underset{\underset{CH}{\|}}{CH}$ IV $HC.\underset{\underset{N}{\|}}{N}.N(C_{10}H_7).\underset{\underset{CH}{\|}}{CH}$.

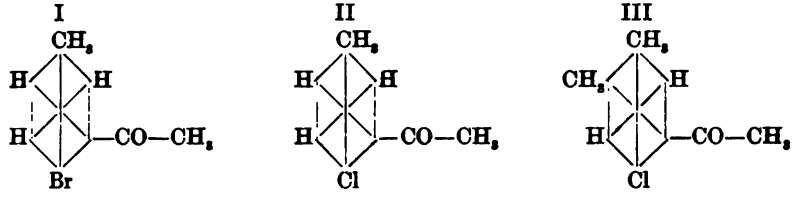
(B. **25**. 2354—73. 25/7. [28/6.].) WACHTER.

J. L. Bridge, *Über die Äther des Chinonoxims (Nitrosophenol).* Die Annahme, daſs das p-Nitrosophenol eine tautomere Verb. sei und zuweilen als Nitrosophenol $C_6H_4<^{NO}_{OH}$, zuweilen als Chinonoxim, $C_6H_4\ll^{N.OH}_{O}$, reagiere, ist irrig. Der Vf. hat durch Behandlung der Silber- und Natriumverbb. des Nitrosophenols mit Alkyljodiden und Säurechloriden Ä. des Nitrosophenols dargestellt, deren Konstitution die von Chinonoximäther $C_6H_4\ll^{O}_{N.OR}$, ist. Bewiesen wurde dies dadurch, daſs der aus Benzylchlorid und Natrium- oder Silbernitrosophenol erhaltene Ä. identisch ist mit einem aus Benzylhydroxylamin und Chinon erhaltenen Prod. $C_6H_4\ll^{O}_{N.O.CH_2.C_6H_5}$. Die dargestellten Äthyl- und Methyläther des Chinonoxims sind dem Nitrosophenol nicht ähnlich, sondern mehr dem Benzochinon; sie bilden gelbe Stoffe von starkem Geruch, sind mit Wasserdampf leicht flüchtig u. geben mit Halogenen Additionsprodd. In wie starker Weise die Eigenschaften und die Beständigkeit des Chinons und seiner Derivate durch die positive oder negative Natur des Moleküls bedingt sind, ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung. Chinon, gelb, flüchtig, von stechendem Geruch, addiert 4 Atome Chlor oder Brom; Chinonoximmethyläther, gelb, flüchtig, starker Geruch, addiert 2 Atome Brom; Chinonoximbenzyläther, farblos, fast geruchlos; Chinonoxim, farblos, Lsgg. grün, addiert nur schwer 2 Atome Brom; Chinondichlordiimid, farblos, geruchlos, sehr beständig, addiert kein Brom.

Der *Chinonoximmethyläther* wurde durch Behandlung von Silbernitrosophenol mit Methyljodid in äth. Suspension in der Kälte bereitet; der Ä. krystallisiert aus Lg. in gelben Nadeln vom F. 83°. Durch Behandlung der Lsg. des Methyläthers in Chlf. mit Brom entsteht das *Dibromid* $C_6H_4\ll^{N.OCH_3}_{O}.Br_2$, farblose vierseitige Tafeln, F. 180°; *Chinonoximäthyläther* hat F. 30°, ist ll. in allen Lösungsmitteln, am wenigsten in k. W.; *Chinonoximacetyläther* bildet hellgelbe Tafeln vom F. 107°, ist wl. in W., farblos und bildet grüne äth. und alkoh. Lsgg.; *Chinonoximäthylcarbonsäureäther*, $C_6H_4\ll^{O}_{N.O.CO_2.C_2H_5}$, entsteht aus Chlorcarbonsäureäther und Silbernitrosophenol, bildet hexagonale Tafeln vom F. 110°; *Chinonoximbenzoyläther* wird am besten durch Schütteln einer alkal. Lsg. von Nitrosophenol mit Benzoylchlorid erhalten, bildet hellgelbe Nadeln vom F. 172—174°, l. sich in A. mit grüner Farbe; *Chinonoximbenzyläther* aus Silbernitrosophenol und Benzylchlorid oder aus Chinon und α-Benzylhydroxylaminchlorhydrat, bildet gelbe Tafeln vom F. 63,5°, ist unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg, geruchlos, wird durch Zinn und HCl in p-Amidophenol verwandelt, und letzteres geht in Chinonchlorimid, F. 84°, über; auch hierdurch wird bewiesen, daſs die Benzylgruppe nicht in Form eines Phenoläthers zugegen ist. (AmCh. **14**. 276—84. Worcester. 19/4.) Bodländer.

Ad. Claus, CVIII. *Über Oxime fettaromatischer Ketone, welche im aromatischen Rest orthoständig zur Ketonbindung Halogen enthalten.* Unter Einhaltung gewisser Bedingungen lassen sich aus den p-Halogenderivv. des Toluols, wenn auch schwieriger, als aus den isomeren o-Verbb., mittels Acetylchlorid und Al_2Cl_6 Methylketone darstellen, welche den eingetretenen Acetylrest in Orthobeziehung zum Halogen, also in Metabeziehung zum Methylrest des Toluols enthalten. Es wurden dargestellt: 1. p-Brom-m-acetyltoluol (a-o-Brom-m-methylphenyl-methylketon), (I) $C_6H_3(CH_3)Br—CO—CH_3$ (K. 262° korrig., farbl., lichtbrechende Fl. von aromatisch. Geruch, unl. in W., l. in A. etc.), erhalten aus p-Bromtoluol, giebt bei der Oxydation zunächst die entspr. Bromtolyl-α-ketoncarbonsäure (F. 54°), dann (6)-Brom-(3)-methylbenzoësäure (F. 154 bis 155°, farbl. Nadeln aus A.) und schlieſslich (4)-Bromisophtalsäure (F. 287°, farbl. Nädelchen), wodurch die Konstitution des Methylketons festgestellt ist. Die Oxi-

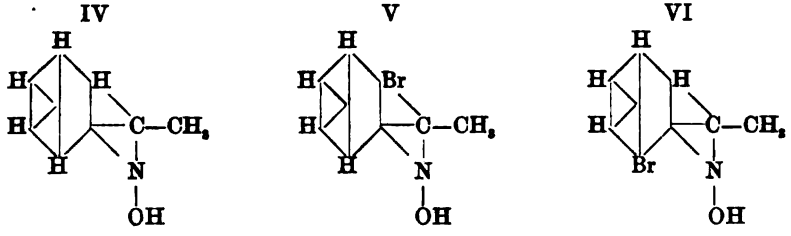
mierung dieses Methylketons erfolgt schwieriger, als bei den aus dem o-, resp. m-Bromtoluol gewonnenen isomeren Methylketonen, und zwar nur in alkal. Lsg. und nicht glatt. Das hierbei resultierende a-o-Bromaceto-m-toluonoxim (Methyl-(6)-brom-m-tolylketoxim) $(CH_3)^3.Br^6.C_6H_3.(CNOH.CH_3)^1$ (F. 109°, Nadeln und quadratische Säulen, resp. glasglzd., rektanguläre Tafeln aus absol. A.), wird durch Schwefelsäure (**92**. I. 854) in das isomere a-o-Brom-m-acettoluid, $C_6H_3(CH_3)Br—NHCO.CH_3$ (F. 164°, farbl. Nadeln und Säulen aus sd. W.), umgewandelt. Letzteres liefert beim Verseifen mit Alkali a-o-Brom-m-toluidin $(CH_3)^3.Br^6.C_6H_3.(NH_2)^1$ (F. 35°, krystallin. farbl. Masse, zunächst farbl. Öl von Naphtalingeruch). — Gegen Alkalien ist das a-o-Brom-m-tolylmethylketoxim auſserordentlich beständig. — 2. p-Chlor-m-acetyltoluol (a-o-Chlor-m-tolylmethylketon (II), $C_6H_3(CH_3)Cl—CO—CH_3$ (K.239—240° unkorr., farbl., aromatisch riechendes, das Licht brechendes Öl, l. in A. etc.), aus p-Chlortoluol, giebt bei der Oxydation die betr. Ketoncarbonsäure, die a-o-Chlor-m-toluylsäure (F. 167°, farbl. Nadeln) und die (4)-Chlorisophtalsäure, $Cl^4C_6H_2(CO_2H)_2^{1,3}$ (F. 286°, farbl. Nadeln aus A.). Längeres Kochen mit Hydroxylamin in alkal. Lsg. führt dasselbe in a-o-Chlor-m-tolylmethylketoxim (Aceto-a-o-chlor-m-toluonoxim) $(CH_3)^3Cl^6.C_6H_3(CNOH.CH_3)^1$ (F. 94°, quadrat. Tafeln u. Prismen aus absol. A., farbl. Nadeln aus h. Weingeist), über, welch' letzterem durch Kochen mit mäſsig konz. Alkalilaugen Halogenwasserstoff nicht entzogen wird. Das Oxim lagert sich mittels Schwefelsäure quantitativ in das a-o-Chlor-m-acettoluid, $C_6H_3(CH_3)Cl.NHCOCH_3$ (F. 124°, farbl. Nadeln oder Säulen aus A.), um, welches durch Entacetylieren o-Chlor-a-m-methylanilin (a-o-Chlor-m-toluidin, $C_6H_3(NH_2)^1(CH_3)^3Cl^6$ (K. 230°, farbl. Öl, resp. F. gegen 32° strahlig krystallin. Masse), liefert. — 3. o-Chlor-p-a-m-dimethylphenyl-methylketon [(4)-Chlor-(5)-acetyl-(1.2)-xylol] (III), $C_6H_2(CH_3)_2Cl—CO—CH_3$ (K. 275—276°, farbl. Öl von aromat. Geruch), erhalten durch Acetylierung des (4)-Chlor-o-xylols, wird schon durch salzsaures Hydroxylamin allein (ohne Alkalizusatz) zu $(CH_3)_2^{2,4}Cl^6.C_6H_3(CNOH.CH_3)^1$ (F. 134°, glasglzd. farbl. Säulen aus A., Nadeln aus h. Weingeist), oximiert, welch' letzteres beim Kochen mit Alkalilauge (20%ig) Chlorwasserstoff nicht abspaltet. Das Oxim wird durch Schwefelsäurehydrat (Wasserbad) glatt in das Acetchlorxylid, $C_6H_2(CH_3)_2ClNHCOCH_3$ (F. 154°, farbl. Prismen aus A. und h. W.), umgewandelt, das beim Verseifen mit Salzsäure Chlor-o-xylidin, $(CH_3)_2^{2,4}Cl^6C_6H_2(NH_2)^1$ (F. 86°, silberweiſse Blättchen aus sd. W., ll. in A., Ä. etc.), giebt. — Die Thatsache, daſs aus den Oximen der halogenisierten fettaromatischen Ketone:



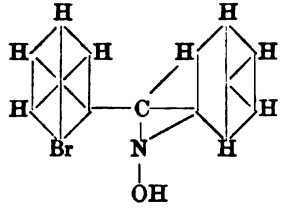
auch durch anhaltendes Kochen mit Alkalien nicht Halogenwasserstoff abgespalten wird, daſs also in diesen Fällen die Halogenatome, obgleich sie vom Benzolkern in o-Beziehung zum Ketoximrest stehen, nicht mit dem Oximwasserstoff zusammen — und aus dem Molekül austreten, und ferner die Beobachtung von CATHCART und V. MEYER (**92**. I. 891), daſs das Oxim des o-Brombenzophenons mittels Alkalien so überraschend leicht Bromwasserstoff abspaltet, liefern nach Vf. ein Material, welches auf experimenteller Grundlage die Unhaltbarkeit der raumchemischen Anschauungen, resp. der Stickstoffstereochemie zur Erklärung der chemischen Beziehung namentlich der Oxime beweist. Da diese fettaromatischen Ketoxime bisher nur in einer einzigen Form erhalten worden sind, wird eine abstoſsende Wirkung der Alkylreste auf die

Oximgruppe angenommen, so daſs sich für obiges aus dem p-Bromtoluol erhaltene Methylketonoxim die Schemata:

ergeben. Dieses Ketoxim sollte nach „stereochemischer" Auffassung besonders leicht HBr abspalten, was aber nach den Verss. des Vfs. (s. o.) nicht der Fall ist. — Das Acetophenonoxim kann nach dem Schema (IV) des Vfs. nur in einer Modifikation existieren, das o-Bromacetophenon dagegen in zwei Schematen (V u. VI).



Die Formel (VI) erscheint für die wahrscheinlichere, jedenfalls ergiebt sich aber aus den beiden möglichen Formeln (V u. VI) u. aus dem Verhalten der o-Halogenacetotoluonoxime, daſs die Rk. der Halogenwasserstoffabspaltung nicht eintritt, wenn die Wechselbindung zwischen Ketoximrest und demselben Benzolkern erfolgt ist, welcher das o-ständige Halogenatom gebunden enthält. In dem o-Brombenzophenonoxim, welches so leicht 4 Br abspaltet (s. o), wird dann der Ketoximrest mit dem nicht bromierten Benzolkern in Wechselbindung nach dem Schema:



stehen. — In einem Anhang richtet sich Vf. gegen einen Artikel von A. Hantzsch (B. **25**. 1692), welchen einzelnen Ausführungen vom Vf. vorangestellt wird, daſs Hantzsch in seiner Entgegnung nicht einen einzigen neuen Gesichtspunkt zum Vorschein gebracht habe. (Jpr. [2.] **46**. 20—50. 25/6. [18/6.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

J. U. Nef, *Über das zweiwertige Kohlenstoffatom.* (1. Abhandlung.) Als einzige Ausnahme der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs wird allgemein das Kohlenoxyd $=C=O$ angeführt, welches aber für eine mit zwei freien Affinitäten begabte Substanz als ein auffallend träger Körper im Vergleich mit den meisten Olefinderivaten erscheint, welch' letztere zum Teil schon in der Kälte und bei Abwesenheit von Licht mit Cl, Br, J, HJ Additionsprodukte bilden. Die Additionsfähigkeit einer ungesättigten Verb. erscheint um so gröſser, je positiver das Molekül ist, und ist demnach z. B. Äthylen reaktiver als Kohlenoxyd u. Natracetessigäther, $CH_3-C(ONa)=CH-CO_2R$, wiederum reaktiver, als die gewöhnlichen Olefinderivate. — Zu den Substanzen, welche ein zweiwertiges Kohlenstoffatom enthalten könnten, gehören z. B. die Blausäure, $HN=C=$, und deren Salze, ferner die von Gautier entdeckten und von Hofmann fast gleichzeitig isolierten Carbylamine (Isonitrile), $R-N=C=$. Vf. gelang es nun, in den Isonitrilen $R-N=C=$ die Ggw. eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms nachzuweisen, und für die Blausäure die Formel $HN=C=$ sehr wahrscheinlich zu machen. — Die

Isonitrile wurden nach der HOFMANN'schen Methode aus primären Aminen mittels Chloroform und alkoh. Kali dargestellt, welche Rk. z. B. bei dem Phenylisocyanid so verläuft, daſs das Anilin mit dem Ätzkali ein Mono- und ein Dikaliumsalz, C_6H_5NKH und $C_6H_5NK_2$, bildet, welche mit dem Chlf. zunächst die Amid- u. Imidchloride, $C_6H_5NH—CCl_2H$ und $C_6H_5N{=}CClH$ entstehen lassen, aus denen dann durch KOH *Phenylisocyanid*, $C_6H_5N{=}C{=}$ (K. 165—166° bei gew. Druck; 64° bei 20 mm, farbl. Öl, färbt sich blau, sehr unbeständig, polymerisiert sich leicht, Geruch ekelerregend, Geschmack bitter; D^{15}. 0,977), u. Chlorkalium resultieren. In analoger Weise entstehen: a. *o-Tolylisocyanid*, $CH_3.C_6H_4—N{=}C{=}$ (K. 75° bei 16 mm; 183 bis 184° bei 753 mm, farbl. Öl, färbt sich grünlich gelb, beständiger als die Phenylverb., Geruch etc. wie diese), aus KOH, A., Chlf. und o-Toluidin. — b. *p-Tolylcyanid*, $CH_3.C_6H_4N{=}C{=}$ (K. 99° bei 36 mm, farbl. Öl, färbt sich grünlich gelb, zuerst aromatischer, angenehmer, dann ekelerregender Geruch, verändert sich sehr langsam beim Aufbewahren). — Die Isonitrile sind keine Basen und lassen sich daher z. B. von dem Anilin durch Ausschütteln der äth. Lsg. mit verd. Salzsäure trennen. Die Ggw. eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms in den Isonitrilen ergiebt sich aus folgenden Rkk.: 1. Mit Halogenen X_2 tritt bei —15° unter starker Wärmeentwickelung Addition und glatte Bildung von $RN{=}C{=}X_2$ ein. Erhalten wurden: a. Isocyanphenylchlorid (Phenylimidocarbonylchlorid), $C_6H_5N{=}CCl_2$ (K. 209—210°, Thermometer ganz in Dampf, farbl. Öl von stechendem Geruch; l. in Chlf.), giebt beim Erhitzen mit Anilin α-Triphenylguanidin, $C_6H_5N{=}C(NHC_6H_5)_2$ (F. 143°). — b. Isocyan-o-tolylchlorid, $CH_3.C_6H_4N{=}C{=}Cl_2$ (K. 214—215° unkorr., farbl. stechend riechendes Öl aus Chlf.), giebt mit o-Toluidin das Tri-o-tolylguanidin (F. 131°, Nadeln). — c. Isocyan-β-tolylchlorid, $CH_3.C_6H_4N{=}C{=}Cl_2$ (K. 225—226° unkorr., farbl., stechend riechendes Öl), giebt mit p-Toluidin das Tri-p-tolylguanidin (F. 123°, farbl. Nadeln). — 2. Mit Halogenwasserstoffsäuren HX tritt selbst bei —15° explosionsartige Einw. ein; bei Verd. des Isonitrils mit der 6—8-fachen Menge absol. Ä. und —15° erfolgt die Einw. dagegen glatt unter Bildung von Additionsprodukten der Formel $2RN{=}CXH.HX$. Z. B. salzsaures Phenylimidoformylchlorid, $C_{13}H_{12}N_2Cl_2$ (farbl. Pulver, l. in Chlf.), aus Phenylisocyanid mittels HCl. — 3. Durch Schwefel findet bei 130° glatte Überführung in die entsprechenden Senföle statt: $RN{=}C{=} + S = RN{=}C{=}S$, z. B. *o-Tolylsenföl*, C_8H_7NS (K. 236—237° bei 726 mm), aus o-Tolylisocyanid. — 4. Durch Schwefelwasserstoff tritt bei 100° glatte Bildung von Thioamiden ein:

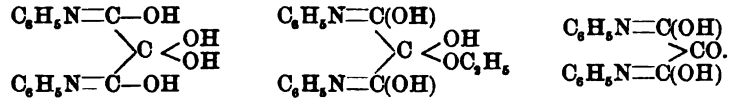
$$RN{=}C{=} + H_2S = RN{=}C{<}\begin{matrix}H\\SH\end{matrix}.$$

Z. B. *Thioformanilid*, $C_6H_5N{=}CH.SH$, aus Phenylisocyanid; *Thio-o-formtoluid*, C_8H_9NS (F. 100—101°, farbl. Nadeln), aus o-Tolylisocyanid in alkoh. Lsg. — 5. Bei —15° tritt langsam glatte Addition von Phosgen unter Bildung von Mesoxalinidchloriden ein:

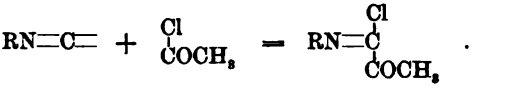
$$\begin{matrix}R—N{=}C{=}\\R—N{=}C{=}\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\CO\\Cl\end{matrix} = \begin{matrix}R—N{=}CCl\\\quad\quad CO\\R—N{=}CCl\end{matrix}.$$

Z. B. a. Mesoxanilidimidchlorid (Phenylamidomesoxalylchlorid), $C_{15}H_{10}N_2Cl_2O$ (K. 145—152° bei 15—20 mm unter geringer Zers., dickes, gelbes Öl, Geruch angenehm, hygroskopisch), aus Phenylisocyanid, giebt mit W. *Mesoxanilidhydrat* (I), $C_{15}H_{14}N_2O_4$ (farblose Nadeln aus h. W., starke Säure, rötet Lackmus, unverändert l. in verd. Natronlauge und Soda), und dieses mit sd. A. das *Mesoxanilidalkoholat* (Monoäthyläther des Dioxymalonsäureanilids) (II), $C_{17}H_{18}N_2O_4$ (F. 145—151° unter Gasentw., farblose Nadeln aus h. A., sll. in h. A., wl. in k. A.). Auf 100° dann 108—110° lange erhitzt, liefert das Alkoholat, resp. Hydrat unter Alkohol-, resp.

Wasserabspaltung *Mesoxanilid* (III), $C_{15}H_{12}N_2O_2$ (F. gegen 190°, sintert bei 163°, gelbe Substanz, l. in Bzl.).



Mit W., resp. A. geht das Mesoxanilid wieder in das Hydrat, resp. Alkoholat über, mit Phenylhydrazin und Erhitzen (100°) entsteht *Mesoxanilidphenylhydrazon*, $C_{21}H_{18}N_4O_2$ (F. 163° unter Zers., gelbe Blättchen aus Eg.). — b. *Mesoxatoluidhydrat (Dioxymalonsäure-o-toluid)*, $C_{17}H_{18}N_2O_4$ (F. 127—131° unter Gasentw.. farbl. Nadeln aus h. W.), gleicht dem Mesoxatoluidhydrat (s. o.) in allen Stücken und wird mittels o-Tolylisocyanid in analoger Weise gewonnen. — 6. Bei 100° tritt in einigen Minuten glatte Addition von Acetylchlorid ein, indem sich Brenztraubensäureimidchloride bilden:



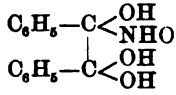
Z. B. a. *Brenztraubensäureanilidimidchlorid (Phenylimidopyruvylchlorid)*, $C_6H_5N{=}CCl(COCH_3)$ (K. 136° bei 30 mm, gelbes, sehr hygroskopisches Öl von scharfem Geruch, sehr zersetzlich), mittels Phenylisocyanid erhalten, zersetzt sich mit W. in *Brenztraubensäureanilid*, $C_6H_5N{=}C(OH)(COCH_3)$ (F. 104°, farblose Nadeln aus sd. W.), und spaltet sich mit verd. Natronlauge hauptsächlich in die Komponenten. Das Brenztraubensäureanilid giebt mit Phenylhydrazin in k. äth. Lsg. das *Phenylhydrazonhydrat*, $C_{15}H_{17}N_3O_2$ (F. 101—105° unter Wasserdampfentw., weifse Nadeln), welches beim Erhitzen in Eg. oder A. das *Hydrazon*, $C_{15}H_{15}N_3O$ (F. 176°, farblose Nadeln aus h. Bzl.), liefert. — b. *π-Brenztraubensäure-o-toluid*, $CH_3.C_6H_4N{=}C(OH)(CO.CH_3)$ (F. 177°, Nadeln aus A.), erhalten aus dem rohen o-Tolylimidchlorid mittels viel W. — 7. Bei 100° lagert sich Benzoylchlorid langsam an das o-Tolylisocyanid an, wobei *Benzoylameisensäure-o-toluidimidchlorid*, $CH_3.C_6H_4.N{=}CCl(COC_6H_5)$ entsteht, das durch W. in *Benzoylameisensäure-o-toluid*, $CH_3.C_6H_4.N{=}C(OH)(CO.C_6H_5)$ (F. 108°, farblose Nadeln aus Ä. mittels Lg.), zersetzt wird. Letzteres giebt mit Phenylhydrazin unter einfacher Anlagerung desselben an die CO-Gruppe das *Phenylhydrazonhydrat*, $C_{21}H_{21}N_3O_2$ (weifser, körniger Nd.). — 8. Bei 180—220° tritt in kurzer Zeit ziemlich glatte Addition von primären Aminen, $R'NH_2$, unter Bildung von Formamidinderivaten ein:

$$RN{=}C{=} + R'NH_2 = RN{=}CH(NHR').$$

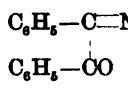
Aus Phenylisocyanid und o-Toluidin resultiert Di-o-tolylformamidin (F. 151°) neben anderen Produkten. Aus o-Tolylisocyanid und o-Toluidin entsteht reines Di-o-tolylformamidin, $C_{15}H_{16}N_2$ (F. 151°). — Durch nascenten Wasserstoff werden die Isonitrile ziemlich glatt in sekundäre Amine $R{-}NH.CH_3$ übergeführt, so z. B. Phenylisocyanid in Monomethylanilin. — In einem Anhang (Schlufsbemerkungen) bespricht Vf. zunächst die geometrische Isomerie bei den Hydroxylaminderivaten, welche aus der gewonnnenen Thatsache, dafs eine CO-Gruppe zunächst unter einfacher Anlagerung mit Phenylhydrazin reagiert, und ferner in Berücksichtigung des Verhaltens der CO-Gruppe gegen W. und Alkalien in einem neuen Licht erscheint. Hinsichtlich der von Auwers und V. Meyer entdeckten zwei isomeren Benzilmonoxime und der drei isomeren Benzildioxime ergiebt sich in Analogie mit diesen Thatsachen folgendes: Bei Einw. von Hydroxylamin (ein Molekül) auf Benzil entsteht zunächst ein Addi-

tionsprodukt (IV), welches auf verschiedene Weise zwei Moleküle W. verlieren kann, indem sich γ-Oxim (V) und α-Oxim (VI) bildet.

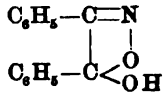
IV



V

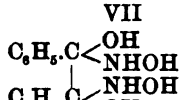


VI

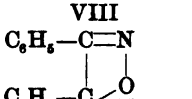


Ähnlich geben zwei Mol. Hydroxylamin mit Benzil zunächst das Additionsprod. (VII), das dann unter Bildung von α-, γ- u. β-Dioxim auf drei verschiedene Weisen zwei Mol. W. verlieren kann.

VII

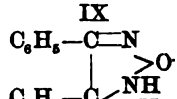


VIII



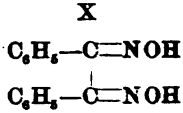
α-Dioxim

IX



γ-Dioxim

X



β-Dioxim

Die Oxime V und VI, resp. VIII und IX sind sehr leicht, ohne molekulare Umlagerung, durch Aufnahme von H_2O, resp. HX und nachherige Abspaltung auf andere Weise in einander überzuführen. — In ähnlicher Weise beleuchtet Vf. die Benzaldoxime, die sog. β-Oximidobuttersäure, die beiden Monoximidobernsteinsäuren etc. — Hinsichtlich der Natur der Blausäure ergiebt sich aus den Verss., z. B. aus den Verbd. der Blausäure mit Halogenwasserstoffsäuren, welche sehr wahrscheinlich Salze von Imidoformylchloriden, z. B. $(HN{=}CHCl)_2HCl$ sind, und aus der Arbeit über Acetessigäther (**92**. I. 20), daſs die Blausäure die Formel $HN{=}C{-}$ besitzt, und demnach in den Salzen das Metall an Stickstoff gebunden ist. — Zur Kenntnis des Acetessigäthers bemerkt u. a. Vf., daſs es jetzt nur noch eine Frage der Zeit zu sein scheint, bis allgemein zugegeben wird, daſs die sog. 1,3 und 1,4 Diketone wie Acetylaceton, $CH_3CO{-}CH{=}COH{-}CH_3$ und Acetonylaceton, $CH_3{-}COH{=}CH{-}CH{=}COH{-}CH_3$, sowie auch der Acetessigäther hydroxylhaltige Körper sind. — Der F. des (1)-Methylpyrrol-(2)-carboxyl-(4)-essigäthers (**92**. I. 20) wird in 168° statt 186° korrigiert. (A. **270**. 267—335. 20/6. [27/4.] Worcester. Mass. U. S. A. Chem. Lab. d. Clark-Univ.) WACHTER.

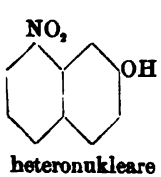
A. E. Dixon, *Isomerie unter den substituierten Thioharnstoffen.* (JCh. **61**. 536 bis 544. — C. **92**. II. 173.) ARENDT.

J. Helle, *Über o-Tolidindisulfosäure.* Die vom Vf. bearbeitete o-Tolidindisulfosäure verhält sich der Benzidindisulfosäure (LIMPRICHT, MEYER **91**. I. 504. **92**. I. 942), so ähnlich, daſs bei Darst. einzelner Derivate auf die Abhandlungen über diese Säure vom Vf. verwiesen wird. Beschrieben werden: 1. *o-Tolidindisulfosäure.* $(CH_3)^1(NH_2)^3(HO.SO_2)^4C_6H_2{}^5{-}C_6H_2(SO_3H)^4(NH_2)^2(CH_3)^1$ (weiſse, mkr. Nadeln, unl. in A., Ä., Eg., swl. in h. W., ll. in w. konz. Schwefelsäure), erhalten durch Erwärmen von o-nitrotoluolsulfosaurem Kalium mit Natronlauge und Zinkstaub. Diese schon von NEALE dargestellte und von F. BENDER und G. SCHULTZ als Tolidinsäure erkannte Säure giebt die — 2. *Tetrazoverbindung*, $C_{14}H_{10}N_4S_2O_6.H_2O$ (verpufft bei 86°, schwach gelbliche, mkr. Nadeln, verhält sich wie die betr. Benzidinverb.). — 3. *Ditolyldisulfosäure*, $(HOSO_2)^4(CH_3)^1C_6H_3{}^5{-}C_6H_3(CH_3)^1(SO_3H)^4$ (gelblichweiſse Nadeln, sll. in W., l. in A.), aus der Tetrazoverb. 2. mittels absolutem A. und Kupferpulver, liefert krystallisierende Salze, das Chlorid $C_{14}H_{12}S_2O_4Cl_2$ (F. 228—229°, rhombische Prismen aus Chlf.), das *Amid* $C_{14}H_{12}S_2O_4(NH_2)_2$ (Z. über 360°, mkr. Nadeln aus A.). Aus dem *Bariumsalz*, $C_{14}H_{12}S_2O_6Ba + 5H_2O$ (rhombische Tafeln, zwl. in W.), entsteht mittels konz. Salpetersäure eine Nitrosäure, welche bei der Reduktion mit

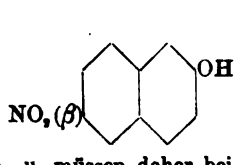
Schwefelammonium eine mit der o-Toluidindisulfosäure nicht identische — 4. *Tolidindisulfosäure*, $(CH_3)^1(NH_2)^3(HOSO_2)^4C_6H_2{}^5—C_6H_3(SO_3H)^4(NH_2)^3(CH_3)^1$? (farbl. Nadeln, ll. in W.), liefert. — 5. *Dikresol*, $(CH_3)^1(HO)^4C_6H_2{}^5—C_6H_3(OH)^4(CH_3)^1$ (F. 143°, farb-Nadeln, l. in A.). — 6. *Dikresoldisulfosäure*, $(CH_3)(HO)(HOSO_2)C_6H_2—C_6H_2(SO_3H)(OH)(CH_3)$ (krystallinisch, sll. in W., A.), durch Kochen der Tetrazoverb. mit W. — 7. *Dihydrazinditolyldisulfosäure*, $(CH_3)(N_2H_3)(HOSO_2)C_6H_2—C_6H_2(SO_3H)(N_2H_3)(CH_3)$ (schwach gelblich, fein krystallinisch, swl. in h. W., reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Kälte), erhalten aus der Tetrazoverb. mittels Zinnchlorür. — 8. *Amidoditolyldisulfosäure*, $(CH_3)(HOSO_2)C_6H_3—C_6H_2(SO_3H)(NH_2)(CH_3)$ (Nädelchen, ll. in W.), aus der Diazoverb. der o-Tolidindisulfosäure (gelbliche Nadeln) durch Kochen mit Weingeist u. Zusatz von Kupferpulver. — 9. *Amidooxyditolyldisulfosäure*, $(CH_3)(HO)(HOSO_2)C_6H_2—C_6H_2(SO_3H)(NH_2)(CH_3)$ (fast weifse Nadeln, sll. in W.), aus der Diazoverb. durch Kochen mit W. — 10. *Hydrazinamidoditolyldisulfosäure*, $C_{14}H_{17}N_3S_2O_6$ (gelbliches krystallinisches Pulver, wl. in W.), aus der Diazoverb. mittels Zinnchlorür. — 11. *Hydrazotoluoldisulfonamid*, $(CH_3)^1(NH_2SO_2)^4C_6H_2—NH^2NH^2—C_6H_2(SO_2NH_2)^4(CH_3)^1$ (F. 221—222°, weifse Nadeln aus h. W., Prismen aus A.), aus o-Nitrotoluol-p-sulfonamid (F. 144°) durch Erwärmen mit wss. Ammoniak und Zinkstaub. — 12. *Azotoluoldisulfonamid*, $(CH_3)(NH_2SO_2)C_6H_2—N=N—C_6H_2(SO_2NH_2)(CH_3)$ (F. 319,5°, rote Krystalle), aus der Hydrazoverb. durch Lösen in Alkalien und Stehenlassen an der Luft. — 13. *Tolidindisulfonamid*, $(CH_3)^1(NH_2)^3(NH_2SO_2)^4C_6H_2{}^5—C_6H_2(SO_2NH_2)^4(NH_2)^3(CH_3)^1$ (F. 304,5°, weifse Nadeln aus h. W.), aus der Hydrazoverb. durch Kochen mit Weingeist und Salzsäure. — 14. *Amidotoluolsulfonamid*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(SO_2NH_2)$ (F. 175°), aus dem Hydrazotoluoldisulfonamid mittels Salzsäure. — Von obigen Säuren, bezw. Basen beschreibt Vf. durchgehends einige Salze. (A. **270**. 359—75. 20/6. [16/5.] Greifswald. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

F. A. Sieker und **Edward Kremers**, *Menthen*. *Menthen* wurde durch 6 bis 8stündige Erhitzung von 50 g Menthol mit 100 g Kaliumdisulfat am Rückflufskühler im Paraffinbad auf 180—200° dargestellt (vgl. BRÜHL **92**. I. 440). Es wurde vom unveränderten Menthol durch fraktionierte Dest. getrennt; Nebenprodukte entstehen bei der Rk. nur in unbedeutender Menge. Das Menthen, $C_{10}H_{18}$, hat K. 167—168°, ist eine farblose bewegliche Fl. von eigentümlichem, nicht mentholgleichem Geruche, hat D^{20}. 0,814 u. ist, wiewohl aus linksdrehendem Menthol gewonnen, rechtsdrehend, $[\alpha]_D = + 26{,}40°$. Die WALLACH'sche Nitrositreaktion führte zu keinem Ergebnis, dagegen wurde das *Menthennitrosochlorid*, $C_{10}H_{18}NOCl$, bereitet durch Auflösung von 15 ccm Methen in 15 ccm Eg. und Zufügung von 11 ccm Äthylnitrit und einer Lsg. von 6 ccm HCl in 6 ccm Eg. in der Kälte. Es entsteht ein weifser krystallinischer Nd., der sehr beständig ist und bei 113° ohne Zers. schm., erst bei 152° trat Zers. ein. Beim Erhitzen des Nitrosochlorids mit einer alkoh. Lsg. von Benzylamin entsteht eine krystallinische Substanz, wahrscheinlich eine Nitrolaminbase. Das Studium des ersten krystallinischen Prod. des Menthens, eines Derivates des Tetrahydrobenzols, verspricht interessante Ergebnisse und wird von den Vff. fortgesetzt. (AmCh. **14**. 291—93. Wisconsin. 20/4.) BOBLÄNDER.

F. Gäfs, *Berichtigung zur Abhandlung: „Über Nitro-β-naphtole.* Den beiden vom Vf. (**92**. II. 216) beschriebenen Nitro-β-naphtolen kommen die schematischen Formeln:



und



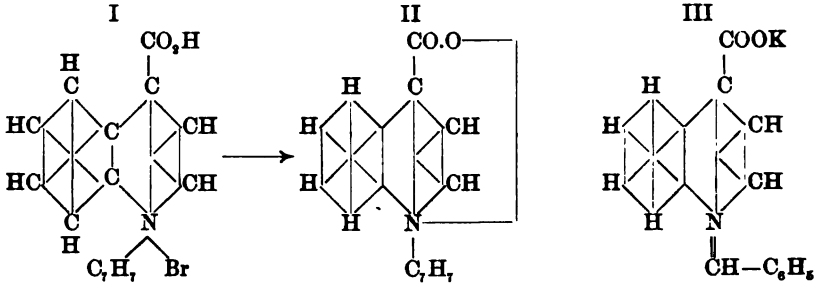
zu Es sind heteronukleare Naphtalinderivate, u. müssen daher bei der REVERDIN-

NÖLTING'schen Bezeichnungsweise zwischen die die Stellung angebenden Buchstaben Doppelstriche gesetzt werden; es mufs also heifsen:

α_1=β_1Nitronaphtol und nicht α_1—β_1Nitronaphtol,
β=β_1Nitronaphtol und nicht β—β_1Nitronaphtol.

(Jpr. [2.] **46**. 160. 26/7. [Juni.] Freiburg i/B.) WACHTER.

Adolph Claus, *Über Alkyl- und Alkylenderivate der Cinchoninsäure und über die Alkylencinchoxinsäuren.* Wie schon mitgeteilt, geben die Halogenbenzylate der Cinchoninsäure beim Kochen ihrer wss. Lsg. den Halogenwasserstoff ab unter Bildung von Benzylcinchoninsäurebetaïn, welches durch Alkalien in der Kälte wieder in eine Säure umgewandelt wird. Aus dem Brombenzylat der Cinchoninsäure (I) entsteht durch HBr-Abspaltung *Benzylchinolin-γ-carbonsäurebetaïn* (II), $C_9H_6(CO_2)N.C_7H_7 + 3H_2O$ (monosymmetrische Blättchen aus W. oder A.; gelbe krystallessighaltige Krystalle aus Eg.), und aus diesem durch verd. Alkali die *Benzylidencinchoninsäure*, $C_9H_6N(CH.C_6H_5)(CO_2H)$ (F. 218°, bronzegelbe Nadeln aus Ä.; aufserordentlich oxydierbar), resp. deren Alkalisalz (III).



Letztere geht durch Oxydation an der Luft in ein rotes Harz u. in *Benzylidencinchoxinsäure*, $(C_{17}H_{13}NO_2)_2O$, (farblose, glänzende, monosymmetrische Nadeln aus Eg.), über, von welcher Vf. Salze, z. B. Ca $C_{34}H_{24}N_2O_5 + 4H_2O$ (Nadeln aus h. W.) und den *Äthylester*, $(C_2H_5)_2C_{34}H_{24}N_2O_5$ (F. 120°, farblose Nadeln aus Ä.), beschreibt. — Weitere Derivate der *Cinchoninsäure:* 1. *Bromäthylat*, $C_9H_6(CO_2H)N.C_2H_5Br$ (F. 237°, farblose Nadeln aus A. mittels Ä.), mittels Bromäthyl bei 140°. — 2. *Jodmethylat*, $C_9H_6(CO_2H)N.CH_3J$ (F. 224°, rote, resp. orangegelbe Nadeln aus A. mittels Ä.), mittels Jodmethyl bei 120—130° (einige Stunden). — 3. *Chlormethylat*, $C_9H_6(CO_2H)N.CH_3Cl$ (F. 243°, farblose, resp. hellgelbe Prismen, ll. in A.), durch Umlagerung des Jodmethylates, resp. Auflösen des Methylbetains in Salzsäure. — 4. *Cinchoninsäuremethylbetaïn*, $C_{11}H_9NO_2$ (F. 236°, farblose Nadeln aus A., unl. in Ä., Chlf., Geschmack bitter, mit Fe_2Cl_6 in der Wärme: rot), aus den Halogenmethylaten in wss. Lsg. mittels Silberoxyd in der Kälte. — 5. *Methylencinchoninsäure*, $C_9H_6(CO_2H)N:CH_2$ (F. 210°, gelbe Nadeln, ll. in Ä., A.; sehr leicht an der Luft zu der betreffenden Cinchoxinsäure oxydierbar), aus konz. Lsg. von Methylbetaïn mittels konz. Kalilauge unter Eiskühlung u. möglichstem Abschlufs der Luft. — 6. *Methylencinchoxinsäure*, $[C_9H_6(CO_2H)N.CH_2]_2O$ (F. 249°, farblose Nadeln aus sd. W., Säulchen und Nadeln durch Sublimation, ll. in h. A., Eg.), aus der Säure 5. durch Oxydation, giebt u. a. ein mit $10H_2O$ krystallisierendes *Natriumsalz* (bernsteingelbe Säulen). — 7. *Cinchoninsäurejodäthylat*, $C_9H_6(CO_2H)N.C_2H_5J$ (F. gegen 200° unter Zers., orangegelbe Nadeln aus A., orangerote Prismen aus W.), mittels Jodäthyl bei 130—140° (einige Stunden). — 8. *Cinchoninsäureäthylbetaïn*, $C_{12}H_{11}NO_2 + 2H_2O$ (F. 90—92° im Krystallwasser, F. 199° unter Zers., farblose, glasglänzende Prismen aus W.; Geschmack bitter), aus den Äthylaten (s. o.) mittels Silberoxyd bei

gewöhnlicher Temperatur (wss. Lsg.). — 9. *Äthylidencinchoninsäure*, $C_9H_6N(CO_2H)(CH.CH_3)$ (gelbe Prismen aus Ä., ziemlich leicht oxydierbar an der Luft), aus Äthylbetaïn mittels wss. Alkalilauge. — 10. *Äthylidencinchoxinsäure*, $(C_{12}H_{11}NO_3)_2O$ (F. 206°, farblose, silberglänzende Nadeln aus w. A.), aus der Säure 9. durch Oxydation an der Luft, giebt ein in Nadeln krystallisierendes *Kaliumsalz* (ll. in W. u. A.). — 11. *Cinchoninsäurebrompropylat*, $C_{10}H_7NO_2.C_3H_7Br$ (F. 218° unter Zers., farblose, seideglänzende Nadeln aus A. mittels Ä.), mittels Propylbromid bei 160—180° (einige Stunden). — Am Schlusse der Abhandlung hebt Vf. noch einmal hervor, dafs die Alkylencinchoxinsäuren nun wohl nicht mehr als Ammoniumoxyde angesprochen werden können, indem sie einfach Oxydationsprodd. aus 2 Mol. der betr. Alkylencinchoninsäure durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff entstanden sind. (A. **270**. 335—59. 20/6. [13/1.] Freiburg. i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Leprince, *Cascarin*. Vf. hat aus der Rinde von Rhamnus Prushiana, die von den Spaniern Cascara sagrada genannt wird, einen neuen Körper ausgezogen, den er Cascarin nennt, u. der das aktive Prinzip der Pflanze zu sein scheint. Das Cascarin bildet orangegelbe, prismatische Nadeln, die ohne Geruch und Geschmack sind und sich in Alkalien dunkel purpurrot auflösen. Die Zus. der erst bei 50° entwässerten und dann über Schwefelsäure getrockneten Substanz entspricht der Formel $C_{12}H_{10}O_5$. Durch Schmelzen mit Kali scheint man aus dem Cascarin Phloroglucin zu erhalten. (Cr. **115**. 286—88. [1/8*.].) SACHSSE.

J. J. Dobbie und **A. Lauder**, *Corydalin*. (JCh. **61**. 605—11. — C. **92**. II. 220.) ARENDT.

O. Hesse, *Über Cincholin und Fluorolin*. Das früher bei der Darst. von Chinaalkaloiden beobachtete *Cincholin* ist in den Chinarinden selbst nicht enthalten, sondern wurde durch zur Abscheidung der nicht flüchtigen Alkaloide dienenden Materialien zugeführt. WELLER fand dasselbe im Paraffinöl, aus welchem er die Rohbase (K. 230—260°) isolierte. Aus letzterer stellte Vf. das reine *Cincholin*, $C_{10}H_{21}N$ (K. 236 bis 238°, stark lichtbrechende ölige Fl., ll. in Ä., Chlf., A.; kaum l. in W., verdunstet schon etwas bei gewöhnlicher Temperatur unter pyridinähnlichem Geruch), dar. Dasselbe gehört zu den Piperidinbasen, ist ein Homologes des Coniins, jedoch scheinbar nicht giftig. Das aus der h. alkoh. Lsg. der Base mittels Oxalsäure gewonnene *neutrale Oxalat*, $(C_{10}H_{21}N)_2C_2O_4H_2$ (farblose Blätter aus A.), dient zur Trennung von dem isomeren Propyllupetidin und anderen flüchtigen Basen. — Das *Fluorolin*, $C_{12}H_{13}N$ (gelbliches Öl; ll. in Ä., A., Chlf.; von chinolinähnlichem Geruche, brennendem Geschmack u. stark basischer Rk.), welches Vf. aus dem mittels Wasserdampf aus Trujillococa und Javacoca erhaltenen Destillat isolierte, ist wahrscheinlich nicht in der Coca, sondern in dem verwendeten Extraktionsmittel (Braunkohlenteeröl) enthalten, da Vf. diese Base bei Anwendung eines anderen sicher reinen Extraktionsmittels nicht mehr aus den Cocabasen gewinnen konnte. Das Fluorolin (früher vom Vf. „Hygrin" genannt), ist ein Homologes des Chinolins, zeigt in verd. Säuren gel. stark blaue Fluoreszenz (Unterschied von Cumochinolin und damit isomeren Basen) und bildet mit mehreren Säuren krystallisierbare Salze, z. B. Oxalat (farbl. Nadeln, ll. in W. u. A.), Platinchloridverb. $(C_{12}H_{13}N)_2PtCl_6H_2 + 2H_2O$ (blafsgelbe Nadeln, l. in h. W.). — (A. **271**. 95—100. 5/7.) WACHTER.

P. Schützenberger, *Konstitution der Peptone*. Vf. hat dieselbe Methode, die er früher zur Zers. der Eiweifssubstanzen angewandt hat, d. h. Einw. von Barythydrat bei 150—200°, auch auf Peptone angewandt. Als Ausgangspunkt wurde Fibrin aus Pferdeblut angewandt, das durch Pepsin und Salzsäure umgewandelt wurde. Das erhaltene gelbliche Pulver bezeichnet Vf. als Fibrinpepton. Nach den Verss. von KÜHNE und CHITTENDEN ist dieses Produkt ein Gemenge, das durch Ammonsulfat fällbare Albumosen enthält, was auch bei dem Präparat des Vfs. der Fall war.

75,5 g Blutfibrin gaben 3,5 g unl. flockigen Rückstand und 81,157 g l. Fibrinpepton. Hiervon mufs man 6,157 g Substanz, die mit dem zur Umwandlung nötigen Pepsin eingeführt werden, abziehen, so dafs 75,0 Fibrinpepton übrig bleiben. Aus dem Vergleiche dieser Zahlen ergiebt sich, dafs während der Pepsinverdauung 3,0 g W. oder 3,97% aufgenommen worden sind. Das im Vakuum getrocknete Fibrinpepton ergab, aschefrei berechnet:

49,18 C 7,09 H 16,33 N 27,40 O und S.

Diese Zahlen nähern sich sehr stark denen, die KÜHNE und CHITTENDEN für das durch einen langen und umständlichen Prozefs gereinigte Amphopepton erhalten haben, obwohl Vf. die durch Ammonsulfat fällbaren Albumosen nicht entfernt hat. KÜHNE und CHITTENDEN fanden:

48,75 C 7,21 H 16,26 N 27,01 O 0,77 S.

Die Umwandlung des Fibrins in Fibrinpepton läfst sich schematisch durch folgende Gleichung ausdrücken, die die Aufnahme von 4,1% W. verlangt:

$$C_{56}H_{92}N_{16}O_{20} + 3H_2O = C_{56}H_{98}N_{16}O_{23}.$$

Das Fibrinpepton wurde nun zwischen 150—180° sechs Stunden lang mit dem dreifachen Gewichte Barythydrat erhitzt. Es wurde dabei erhalten:

Ammoniakal. N	Kohlensäure	Essigsäure	Rückstand.
4,1	5,94	3,16	87,82

Die Summe der wieder gefundenen Produkte betrug 99,35 statt 100, was anzudeuten scheint, dafs während der Zers. des Fibrinpeptons durch W. kein W. aufgenommen worden ist. Die Analyse des Rückstandes, aschefrei berechnet, ergab:

47,52 C 7,61 H 12,93 N 31,94 O.

Berechnet man hieraus den C und N, der 87,82% Rückstand entspricht, und den der CO_2 und Essigsäure entsprechenden C, so ergiebt sich auf 100 Fibrinpepton ein Verlust von ungefähr 5 C und 1 N. Dieser Verlust, der die Fehlergrenze weit übersteigt, kann nur durch das Entweichen flüchtiger Verbb. erklärt werden. In seinen Unterss. über die Zers. der Eiweifssubstanzen durch Baryt hat nun Vf. die Entw. flüchtiger Verbb. beobachtet, die zur Pyrrol- oder Pyridingruppe gehören. Berücksichtigt man diese Beobachtungen, so läfst sich die Zers. des Fibrinpeptons durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{56}H_{98}N_{16}O_{23} + 6H_2O = 2CO_2 + 4NH_3 + {}^1/_2C_2H_4O_2 + C_6H_7N + C_{47}H_{89}N_{11}O_{17}.$$

Durch die Einw. von Baryt verliert das Pepton, wie die Eiweifssubstanzen überhaupt, $^1/_4$ seines ganzen N-Gehaltes als Ammoniak, gleichzeitig entwickelt sich CO_2, die zu dem Ammoniak in dem Verhältnisse $CO_2 : 2NH_3$ steht, und Essigsäure.

Der feste Rückstand nähert sich der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}N_2O_4$. Wie bei den Eiweifssubstanzen ist der mit Baryt erhaltene feste Rückstand ein Gemisch von verschiedenen, meist krystallisierenden Amidverbb., über die Vf. später nähere Mitteilungen machen wird. (Cr. **115**. 208—13. [25/7.*].) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

P. Petit, *Verteilung und Zustand des Eisens in der Gerste.* Um den Zustand des Eisens zu bestimmen, benutzte Vf. eine Bemerkung von BUNGE, dafs alle anorganischen und organischen Fe-Verbb., selbst die Eiweifssubstanzen ihr Fe an mit HCl angesäuerten A. abgeben, während die Nucleïne unverändert bleiben. Hiernach

muſs man schlieſsen, daſs fast das ganze Fe der Gerste im Nucleïn sich findet. Das Eisen findet sich ausschlieſslich in den Tegumenten und im Embryo, letzterer enthält 10-mal mehr Eisen als die Gerste im Ganzen genommen. Während der Keimung ändert sich der Zustand des Eisens nicht, d. h. es bleibt als in alkoh. HCl unl. Fe erhalten. (Cr. **115**. 246—48. [25/7.*].) SACHSSE.

L. Cuénot, *Respiratorischer Wert des Hämocyanins.* Nach FREDERICQ enthält das Blut der Cephalopoden einen gelösten Eiweiſsstoff, das Hämocyanin, der zugleich die Rolle eines Nährstoffs und eines Bindemittels für O spielen soll. Um hierfür den Beweis zu führen, muſs man zeigen, daſs das Hämocyanin haltende Blut bedeutende Mengen O absorbiert, ebenso wie das Hämoglobin haltende Blut. Die über diesen Punkt von verschiedenen Forschern bisher angestellten Verss. haben widersprechende Ergebnisse gehabt, und Vf. hat daher die Unters. des Hämocyanins in dem Blute von Helix pomatia wieder aufgenommen. Das Hämocyanin haltige Blut dieses Tieres ist im stande, mehr O zu absorbieren, als das gleiche Volum W., was mit der Farbenveränderung des Blutes bei Berührung mit Luft gut im Einklange steht, aber das Absorptionsvermögen des Hämocyanins für O ist im Vergleich mit dem des Hämoglobins der Wirbeltiere sehr klein. Trotzdem glaubt Vf., daſs das Hämocyanin als respiratorisch thätiges Mittel angesehen werden muſs. (Cr. **115**. 127—29. [11/7.*].) SACHSSE.

W. Ebstein, *Pentaglykosen im menschlichen Organismus.* SALKOWSKI und JASTROWITZ haben (**92**. I. 951) über eine noch nicht beobachtete Zuckerart im Harne berichtet, und diese Beobachtung veranlaſst Vf. zu der vorläufigen Mitteilung, daſs nach Einverleibung von Pentaglykosen (Arabinose und Xylose) die Ausscheidung derselben durch den Harn stattfindet. Von dem von SALKOWSKI und JASTROWITZ beschriebene Harn unterscheidet sich der Pentaglykosenharn dadurch, daſs er die Polarisationsebene stärker oder schwächer nach rechts dreht. Die in den Harn übergegangenen Pentaglykosen vergären ebensowenig wie die Pentaglykosen selbst. (Cm. 1892. 577—78. 30/7. Göttingen.) SACHSSE.

E. Salkowski, *Pentaglykosen im Harn.* Mit bezug auf die Mitteilung von EBSTEIN (s. das vorst. Ref.) hebt Vf. hervor, daſs es zur Zeit seiner ersten Publikation (**92**. I. 951) bereits keinem Zweifel unterlegen habe, daſs Pentosen vorhanden waren. Was deren Natur anlangt, so hält es Vf. in Anbetracht der schwachen optischen Aktivität von Xylose für nicht ausgeschlossen, daſs es sich um diese handelt. Unter diesen Umständen lag natürlich die Idee, Verss. über das Verhalten der Pentosen im Organismus anzustellen, nahe genug. Auch die Frage, ob sich aus den Pentosen Glykogen bilde, und wie dieses zusammengesetzt sei, gedachte Vf. in Betracht zu ziehen, und hält sich für berechtigt, diese Verss. auch nach der Mitteilung EBSTEIN's fortzusetzen. Zur Prüfung der Pentosen mittels des TOLLENS'schen Reagens l. man etwas Phloroglucin unter Erwärmen in 5—6 ccm rauchenuer HCl, so daſs ein kleiner Überschuſs ungel. bleibt, teilt die Lsg. in zwei annähernd gleiche Teile, läſst erkalten und setzt zu der einen Hälfte im Reagensglase $^1/_2$ ccm des zu prüfenden Harns, zu der anderen ebensoviel eines normalen Harns von ungefähr derselben Konzentration. Nunmehr stellt man die Reagensgläser in ein Becherglas, welches sd. W. enthält. In wenigen Augenblicken zeigt der pentosenhaltige Harn einen intensiv roten oberen Saum, von dem sich die Färbung allmählich weiter nach unten ausbreitet, während der normale Harn seine Färbung nicht merklich oder nur sehr unbedeutend ändert. Der entstandene Farbstoff geht in Amylalkohol über, wenn man die Probe mit dem gleichen Volum W. versetzt und dann mit dem gleichen Volum Amylalkohol durchschüttelt. So angestellt ist die Probe, einen Harn mittlerer Konzentration vorausgesetzt, bei 0,5% Arabinose stark, bei 0,2% noch sehr deutlich, bei 0,1% eben wahrnehmbar. (Cm. 1892. 593—95. 6/8.) SACHSSE.

Arm. Gautier und **L. Landi**, *Produkte des rückständigen Lebens in dem vom Körper getrennten Muskel.* (Forts. von **92.** II. 247.) g. *Glykose und Glykogen.* Vff. fanden in dem frischen Fleische nur Spuren Glykose, in dem aufbewahrten Fleische waren auch diese verschwunden. In dem ursprünglichen Fleische waren 0,339% Glykogen enthalten, in dem aufbewahrten Fleische war das Glykogen vollständig verschwunden und hat sich in A. und CO_2 umgewandelt. h. *Ammoniak, Harnstoff.* Der Harnstoff entsteht in dem aufbewahrten Fleische, wie vorauszusehen war, nicht, aber auch Ammoniak oder Ammoniaksalze treten bei der Aufbewahrung nicht in gröfseren Mengen auf. Die geringen Mengen, die sich bilden, scheinen durch Hydratation irgend einer Amidosubstanz sich zu bilden. Das aufbewahrte und vor den Mikroorganismen der Luft geschützte Fleisch ist also unfähig, spontan Harnstoff- oder Ammoniakgärung zu erleiden. Die anärobien Gärungen, die sich in dem von Mikroben freien Muskel vollziehen, sind also von den Bakteriengärungen, die wesentlich hydratierend und ammoniakalisch sind, vollständig verschieden. i. *Entwickelte Gase.* Vff. berechnen, dafs 100 g des aufbewahrten Fleisches etwa 0,1 g CO_2 enthalten. Nimmt man an, dafs alles Glykogen des ursprünglichen Fleisches sich in A. umgewandelt hätte, so würde dies 0,194 g CO_2 ergeben. Eine beträchtliche Menge des verschwundenen Glykogens mufs also eine andere Umwandlung erfahren und fette Säuren gegeben haben, z. B. Essigsäure und Buttersäure. Von dem dritten oder vierten Tage an findet man in der That unter den entwickelten Gasen etwas Wasserstoff, ohne dafs eine Mikrobengärung vorhanden wäre. Dieselbe kann aus einer Buttersäure- oder selbst Essigsäuregärung erklärt werden. Jedenfalls zeigt die leichte Entstehung von Hydrobilirubin in dem Organismus während des Fiebers, die Reduktion von Indigoblau, die Eigenschaft, die das Muskelfleisch hat, durch einfachen Kontakt und in der Kälte eine geringe aber konstante Menge freien Schwefel in H_2S zu verwandeln, u. noch andere Thatsachen, in was für einen labilen Zustand sich ein Teil des Wasserstoffs befindet, der in irgend welchen Verbb. des Muskels und Protoplasmas enthalten ist. Es ist aufserdem bemerkenswert, dafs das Fleisch im frischen Zustande etwas N entwickelt, 0,9 ccm im Mittel für 100 g Fleisch. Dieser N stammt nicht aus dem Blute. Bekanntlich erscheint auch eine kleine Menge N bei Bakteriengärungen.

Physiologische Wirkungen der aus dem Muskelgewebe ausgezogenen Basen. (Vgl. **92.** II. 86.) Die Xanthinbasen (Xanthin, Sarcin, Adenin) kommen im Fleische nur in geringer Menge vor und haben keine eigentlich toxische Wirkung. Die Carbopyridinbasen und analoge betäuben Tiere schwach, wenn man sie in hinreichend starken Dosen (0,5 g Chlorhydrat pro kg Tier) anwendet. Die Neurin- und Hydropyrrolbasen sind die giftigsten von allen, die von Quecksilberchlorid gefällt werden. In der Dose von 0,01 g Chlorhydrat in Mäuse injiziert, erzeugen sie Atemnot, spasmodische Bewegungen in allen Gliedern, Sträuben des Haares und abwechselnd Paralyse und tetanische Zuckungen. Der Tod tritt nach zwei Stunden ein. Die durch Sublimat nicht fällbaren Kreatinbasen erzeugen bei subkutaner Injektion in denselben Gaben Erbrechen und Diarrhöe. Die Mäuse werden von Krämpfen befallen, die sich zeitweise wiederholen. Nach 30 Minuten tritt Lähmung der Glieder ein, die mit den Vorderpfoten beginnt. Tiere, welche mit Basen aus frischem Fleisch und aus aufbewahrtem Fleisch injiziert wurden, starben in beiden Fällen im Verlaufe einer Stunde, ohne im Gange der Vergiftung Unterschiede wahrnehmen zu lassen. (Cr. **114.** 1449—55. [20/6.*].) SACHSSE.

Regulus Moscatelli, *Vorkommen von Allantoin im Kaninchenharne bei Lyssa.* Vf. fand das Allantoin im Harne wutkranker Kaninchen und beschreibt die Methode seiner Darst. aus diesem Materiale. (ATh. **18.** 382.) SACHSSE.

Ad. Magnus-Levy, *Die Gröfse des respiratorischen Gaswechsels unter dem Ein-*

flusse der Nahrungsaufnahme. Bei dem sehr reichlich ernährten, täglich einmal gefütterten, annähernd im Körpergleichgewicht bleibenden Hunde ist, sofern sich der Körper der Fütterung angepafst hat, spätestens 24 Stunden nach der letzten Nahrungsaufnahme ein unterer Grenzwert des O-Verbrauchs bei absoluter körperlicher Ruhe erreicht, der im Laufe des Tages bei Hunger sich weder nach oben, noch nach unten wesentlich verschiebt. Dieser Nüchternwert, der den zur Erhaltung des Lebens notwendigen Minimalbedarf darstellt, dient als Vergleichspunkt für den Stoffverbrauch unter dem Einflusse der Nahrungszufuhr. Beim Menschen, der seinen Bedarf in kleineren Rationen am Tage mehrfach deckt, findet man meist 10—12 Stunden nach einer nicht übermäfsigen Mahlzeit jenen niedrigsten Stoffumsatz erreicht, der bei weiterem Hunger sich kaum ändert. Eine Steigerung des O-Verbrauchs über jenen Nüchternwert tritt nun beim Hunde bei fast ausschliefslicher Fütterung mit jedem der drei Hauptnahrungsstoffe ein. Bei annähernd gleichem Energiegehalte des Futters ist die Vermehrung am gröfsten bei reiner Fleischnahrung, am geringsten, aber noch deutlich zu sehen, bei Fettaufnahme. Die FICK'sche Hypothese, dafs nur die Aufnahme von Eiweifs u. dessen Zirkulation die Steigerung der Verbrennungen bedinge, ist nach des Vfs. Verss. sicher nicht aufrecht zu erhalten. Denn bei Reisfütterung erhielt der Hund nur sehr geringe Mengen von N-haltiger Substanz u. verbrauchte doch erheblich mehr O als im nüchternen Zustande. Die Steigerung war entschieden gröfser als diejenige, die stattfand, wenn man die im Reisfutter vorhandene Eiweifsmenge dem Tiere in Form von Fleisch ohne jede weitere Zuthat zuführte. Die Angaben von HANRIOT (**92.** I. 562) über die Form der Verwertung der Kohlehydrate im Organismus kann Vf. nicht bestätigen. Die Steigerung des Stoffumsatzes bei Aufnahme von Fett ist zwar weit geringer als die bei Reis- oder Fleischzufuhr, aber mit Sicherheit beim Hunde und, wie es scheint, auch beim Menschen nachzuweisen. Auch hier ist die Steigerung sicher nicht auf Rechnung des im Speck ja nur in geringen Mengen vorhandenen Eiweifses zu setzen. Beim Verzehren von gröfseren Knochenmengen erhöhte sich der O-Verbrauch des Hundes recht beträchtlich. (PAr. **52**. 475—79. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landw. Hochschule.) SACHSSE.

S. T. Bartoschewitsch, *Verhalten der Schwefelsäure u. der Ätherschwefelsäuren im Harn bei Diarrhöen.* Die Zahl fest begründeter Daten über die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren ist durchaus nicht grofs. Zweifellos ist nur, dafs deren Quantität bei Erkrankungen, welche Stauung des Darminhaltes bewirken, steigt, ebenso bei dem Vorhandensein irgend welcher Fäulnisherde. Der Einflufs von Fieberprozessen stellt dagegen eine streitige, und gar die Wirkung von Abführ- und desinfizierenden Mitteln eine ganz offene Frage vor, sowohl wegen der geringen Zahl der sich damit beschäftigenden Arbeiten, als auch wegen der unbedeutenden Anzahl der ausgeführten Beobachtungen, daher hat die Frage nach der Menge der Ätherschwefelsäuren bei Diarrhöen, die den Gegenstand vorliegender Arbeit bildet, eine wesentliche Bedeutung, erstlich in theoretischer Beziehung. Wenn sich die Menge der Ätherschwefelsäuren bei Diarrhöen vermindert zeigt, wird dies eine wichtige Bestätigung der Theorie über die ausschliefsliche Entstehung dieser Säuren im Darme liefern. Zweitens in praktischer Beziehung, denn einige Wirkungsseiten der Abführmittel können vorläufig (bis zur weiteren Vervollkommnung der bakteriologischen Unters. der Fäkalmassen) nur auf diesem Wege studiert werden. Vf. hat nun versucht, eine möglichst genaue Beantwortung folgender Punkte zu erzielen: 1. Erleidet die absolute und relative Quantität der freien Schwefelsäure und der Ätherschwefelsäuren bei Diarrhöen eine Veränderung? 2. Wie wirken in dieser Hinsicht die Abführmittel? 3. Besteht zwischen den Abführmitteln, welche den Darm desinfizieren, und denen, welchen eine solche Wirkung nicht zukommt, ein Unterschied? 4. Hat die Bestimmung des Verhältnisses $\frac{b}{a}$ oder $\frac{a+b}{b}$ eine diagnostische Bedeutung? (a = freie

und als Ätherschwefelsäure gebundene SO_3, b = SO_3 in Form von Ätherschwefelsäure in 24 Stunden.)

Die Antworten auf diese Fragen lassen sich in folgender Weise formulieren: 1. Die absolute und relative Quantität der gesamten Schwefelsäure und der Ätherschwefelsäure wird bei Diarrhöen gegen die Norm geringer, zugleich werden die Proportionen $\frac{a+b}{b}$ oder $\frac{a}{b}$ gröfser. 2. Bei den durch Abführmittel bewirkten Diarrhöen ist letzteres nur für die Calomeldiarrhöe giltig, denn das Ricinusöl ergab eine Quantitätssteigerung der Ätherschwefelsäuren und Verkleinerung der Proportion $\frac{a+b}{b}$. Auf Grund dieser Thatsache kann man zwei Arten von Abführmitteln unterscheiden, solche, die den Darminhalt desinfizieren, und solche, die diese Wirkung nicht äufsern. Eine diagnostische Bedeutung in dieses Wortes strenger Bedeutung können die Proportionen $\frac{a+b}{b}$ und $\frac{a}{b}$ ohne genaue Kontrollverss. nicht haben, doch kann die Bestimmung der Ätherschwefelsäuren als Kontrollanalyse (z. B. bei Simulation von Krankheiten) einen nicht unbedeutenden Dienst leisten. (Z. **17**. 35 bis 62. 16/7.) SACHSSE.

Rudolph Anselm, *Über die Eisenausscheidung durch die Galle.* Die Leg. der Frage über den Eisengehalt der Galle nach Einführung verschiedener Eisenpräparate ist bereits von KELEN angestrebt worden; die hierauf bezüglichen Unterss. führten zu differenten Resultaten, weshalb Vf. die Frage mit nachstehenden Ergebnissen aufgenommen hat. Ein 20,5 kg schwerer, mit kompleter Gallenblasenfistel versehener Hund scheidet binnen 12 Stunden bei gleichbleibender Fütterung durchschnittlich 0,38 mg Fe aus. In 100 ccm Galle eines im Stoffwechselgleichgewicht sich befindenden Hundes ist 0,38 mg enthalten. Die Galle beteiligt sich gar nicht an der Ausscheidung der durch subkutane oder stomachale Einverleibung in den Organismus gebrachten organischen und anorganischen Fe-Verbb. Nach diesen Arten von Darreichung von Ferr. oxyd. sacchar. und Ferr. dialys. tritt gewöhnlich eine 1—2 Tage dauernde Verminderung der Menge des Farbstoffes und des Eisengehaltes der Galle ein. Nach subkutaner Injektion von Hämoglobin sinkt der absolute Fe-Gehalt der Galle und die Gallenmenge, der Harn bleibt aber normal (frei von Blutfarbstoff, Gallenfarbstoff u. Eiweifs). Bei Beurteilung des Verbleibes eines Eisenmittels kann man die Gallenausscheidung völlig vernachlässigen. Es bleibt für die Beurteilung der Resorption eines Präparates nur die chemische Unters. des Harns übrig, und damit gewinnen die Unterss. von DAMASKIN (**92**. I. 37), BUSCH (**92**. I. 176) u. KUMBERG (**92**. I. 38) mehr an Wichtigkeit. Das Hämol und Hämogallol (**92**. I. 327) zerlegen sich wie das Hämoglobin, wahrscheinlich nach ihrer unzweifelhaften Resorption im Darmkanal, in einen gefärbten eisenfreien u. einen ungefärbten eisenhaltigen Atomkomplex. Das eisenhaltige geht nicht oder nur in Spuren durch die Galle fort, das eisenfreie aber wohl ausschliefslich durch die Galle in Form von Gallenfarbstoff, wobei die Galle dickflüssiger wird. Bei Patienten mit Neigung zur Gallensteinbildung sind Hämaglobin, Hämogallol, Hämol u. blut- oder hämatinhaltige Nahrungsmittel zu meiden. (Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat **8**. 51—107. Lab. d. Prof. KOBERT.) PROSKAUER.

G. Bunge, *Die Aufnahme des Eisens in den Organismus des Säuglings.* In zwei früheren Mitteilungen (**89**. I. 728. **92**. I. 323) hat Vf. gezeigt, dafs der geringe Eisengehalt der Milch zum Wachstume des Säuglings nicht hinreicht. Der Säugling ist nur dadurch im stande, die eisenhaltigen Gewebe zu entwickeln, dafs er bei der Geburt einen grofsen Eisenvorrat mitbekommt, der in seinen Organen aufgespeichert ist, und von dem er bei dem Wachstume seines Körpers zehrt. Es wäre indes denk-

bar, daſs dieser Vorrat zugleich noch eine andere Aufgabe in einem gewissen Entwicklungsstadium des jungen Tieres erfüllt. Das Entwicklungsstadium der Kaninchen und Meerschweinchen ist bei der Geburt nicht das gleiche. Die Kaninchen sind bei der Geburt blind, sehr schwach behaart, unbeholfen in ihren Bewegungen u. müssen noch zwei Wochen im warmen Neste bleiben. Die Meerschweinchen werden dagegen mit offenen Augen u. dichtem, warmem Pelze geboren, sie laufen schon nach wenigen Stunden umher und suchen sich selbst ihre Nahrung. Es scheint daher, daſs die Meerschweinchen im Uterus ein Entwickelungsstadium durchmachen, das dem Entwickelungsstadium der neugeborenen Kaninchen entspricht. Wäre die Annahme richtig, daſs der Eisenvorrat noch eine andere Bedeutung hat, als die geringe Eisenmenge der Milch zu ergänzen, so könnte man erwarten, daſs in der embryonalen Entwickelung der Meerschweinchen ein Stadium anzutreffen sei, wo der Eisenvorrat das Maximum erreicht. Der direkte Vers. hat jedoch gezeigt, daſs dies nicht der Fall ist, daſs die Meerschweinchen wie die Kaninchen den höchsten Eisenvorrat zur Zeit der Geburt haben, und es sprechen somit auch diese Resultate für die Richtigkeit der in des Vfs. früheren Mitteilungen entwickelten Auffassung von der Bedeutung des Eisenvorrates beim Neugeborenen. (Z. **17**. 63—66. 16/7.) SACHSSE.

G. Bunge, *Der Eisengehalt der Leber*. Vf. hat in einer früheren Mitteilung die Vermutung ausgesprochen, daſs im Organismus weiblicher Säugetiere schon vor der Konzeption ein Eisenvorrat aufgespeichert werde, um später der Frucht als Nahrung zu dienen. Es kam nun darauf an, die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen u. den Eisengehalt der verschiedenen Organe bei weiblichen und männlichen Individuen in verschiedenen Entwickelungsstadien zu vergleichen. Vf. hat nun zunächst an der Leber solche vergleichende Bestimmungen ausgeführt. Dieselben haben zwar noch keine entscheidenden Resultate ergeben, dennoch hält Vf. die Veröffentlichung derselben nicht für nutzlos, weil er glaubt, daſs ihm die Entblutung der Leber weit vollständiger gelungen ist, als seinen Vorgängern. An der ausgeschnittenen Leber gelingt die Entblutung niemals vollständig, die Ausspülung der Blutgefäſse muſs am lebenden Tiere ausgeführt werden. Es genügt dazu, in die Pfortader Kochsalzlsg. einzuleiten, es scheint, daſs beim Einleiten in die Pfortader u. darauffolgender Durchschneidung der Leberarterie die Kochsalzlsg. von den Kapillaren aus in umgekehrter Richtung in die Arterien eindringt, oder daſs die absterbenden Arterien sich kontrahieren u. ihren Inhalt in die Kapillaren treiben, wo derselbe vom Kochsalzstrome weggespült wird. Thatsächlich lieſs sich in den so durchspülten Lebern kein Hämoglobin mehr nachweisen.

Nach diesem Verf. hat Vf. in einer Anzahl Fällen den Eisengehalt von Lebern bestimmt und im Ganzen mit seiner eingangs erwähnten Vermutung im Einklange stehende Resultate erhalten. Er will indes auf dieselben noch kein groſses Gewicht legen und die Verss. fortsetzen. Es wird eine sehr groſse Zahl von Bestimmungen nötig sein, um die Abhängigkeit des Eisengehaltes in der Leber von dem Entwickelungsstadium der männlichen und weiblichen Tiere und von den Geschlechtsfunktionen festzustellen. (Z. **17**. 78—82. 16/7.) SACHSSE.

Torquato Gigli, *Physiologische Wirkungen des Cantharidins*. Das Cantharidin ist bei kurzem Verweilen auf der Zunge geschmacklos, bewirkt aber bald eintretende physiologische Erscheinungen, die Vf. näher beschreibt. (ACF. **15**. 360—62.) SACHSSE.

Karl Lange, *Verhalten der Schwefelharnstoffe im tierischen Körper. Schwefelharnstoff*, $CS(NH_2)_2$ oder $NH:C(SH)NH_2$. Derselbe bot bei Einführung in den Magen von Kaninchen oder bei Einspritzung in eine Vena jugularis externa keine auffälligen Symptome dar u. lieſs sich einige Stunden nachher im Harne nachweisen. *Allylschwefelharnstoff*, $CS.NH_2.NH(C_3H_5)$ oder $NH:C(SH)NH(C_3H_5)$, *Phenylschwefelharnstoff*, $CS\,NH_2.NH(C_6H_5)$ oder $NH:C(SH)NH(C_6H_5)$, und *Acetylschwefelharnstoff*,

$CS.NH_2.NH(C_2H_3O)$ oder $NH:C(SH)NH(C_2H_3O)$, haben eine so ähnliche Giftwirkung, daſs man ein gemeinsames Vergiftungsbild entwerfen kann. Frösche bieten als auffälligste Erscheinung ein äuſserst beträchtliches Anasacra dar, das, am Rücken beginnend, sich allmählich über den ganzen Körper erstreckt, ca. 4—5 Tage lang in gleicher Mächtigkeit besteht und dann ganz langsam abnimmt. Im übrigen sind die Tiere ziemlich apathisch, erholen sich aber allmählich wieder. Kaninchen bieten auf Zusatz kleinerer Gaben keine auffallenden Symptome dar. Bei gröſseren Gaben werden die Tiere apathisch, kraftlos und verenden. Die Sektion ergiebt Lungenödem. Bei Hunden ist das konstanteste Symptom Erbrechen, das Allgemeinbefinden der Tiere ist sehr schlecht, sie werden apathisch, an Puls und Respiration läſst sich Verlangsamung konstatieren. Dieser Zustand kann 3—4 Tage dauern und endigt mit Genesung. Die anderen Fälle, wo der Tod eintritt, verlaufen wesentlich schneller. Die Sektion zeigt auch hier Lungenödem und Hydrothorax als die auffälligsten Erscheinungen. Der Phenylschwefelharnstoff scheint die am giftigsten wirkende Substanz zu sein, daran reiht sich Allylschwefelharnstoff und endlich die Acetylverb. *Äthylschwefelharnstoff*, $CS.NH_2.NH(C_2H_5)$ oder $NH:C(SH)NH(C_2H_5)$, ist ungiftig, u. seine Wirkung somit ganz verschieden von den einfach substituierten Harnstoffen. Die Erklärung hierfür hängt vielleicht zusammen mit der Frage nach der Konstitution der einfach substituierten Harnstoffe. Unter Annahme eines Vorschlags von A. Krüger, die Verbb. mit zweiwertig an C gebundenem S als Sulfo-, die mit einwertig gebundenem als Thioverbb. zu bezeichnen, wäre es denkbar, die giftigen Schwefelharnstoffe als Thioharnstoffe, die nicht giftigen wie auch den Schwefelharnstoff selbst als Sulfoharnstoffe aufzufassen.

Zweifach substituierte Schwefelharnstoffe mit gleichen Alkylen. Diphenylschwefelharnstoff, $CS[NH(C_6H_5)]_2$, und *Dimethylschwefelharnstoff*, $CS[NH(CH_3)]_2$, kann man als ungiftig ansehen. *Zweifach substituierte Schwefelharnstoffe mit verschiedenen Alkylen. Allylphenylschwefelharnstoff*, $CS.NH(C_3H_5).NH(C_6H_5)$, *Allyläthylschwefelharnstoff*, $CS.NH(C_3H_5).NH(C_2H_5)$, und *Methyläthylschwefelharnstoff*, $CS.NH(CH_3).NH(C_2H_5)$, wirken dagegen wieder giftig, unterscheiden sich aber von den einfach substituierten Schwefelharnstoffen in der Art ihrer Wirkung in verschiedener Beziehung. Während bei den mit diesen vergifteten Tieren immer wieder die gastrischen Störungen neben allgemeiner Prostration der Kräfte, schlieſslich Somnolenz, unterbrochen von anhaltendem Zittern in die Erscheinung treten und nach dem Tode ein ausgebreitetes Lungenödem gefunden wird, fällt in dem Krankheitsbilde der mit zweifach substituierten Schwefelharnstoffen vergifteten Tiere hauptsächlich der nervöse Symptomenkomplex in die Augen, und es fehlt jegliche Spur von Lungenödem.

Zur Erklärung der Giftigkeit gewisser substituierter Schwefelharnstoffe kann man an die wenigstens teilweise Bildung von Cyanamiden aus ihnen im Organismus denken, und Vf. hat daher auch verschiedene dieser Verbb. auf ihre physiologische Wirkung geprüft und gefunden, daſs diese Erklärung zurückzuweisen ist. Wenn auch einige Intoxikationserscheinungen bei den substituierten Schwefelharnstoffen u. Cyanamiden sich gleichen, so sind doch die Kardinalsymptome wesentlich voneinander verschieden. Bei den Schwefelharnstoffen tritt die starke Einw. auf den Verdauungstraktus u. auf die Lungen in den Vordergrund, während das Herz weniger betroffen erscheint, bei den Cyanamiden ist gerade das Herz das am meisten affixierte Organ. Das auffälligste aber ist der Sektionsbefund. Während bei den durch Schwefelharnstoff getöteten Tieren immer ein ausgebreitetes Lungenödem und Hydrothorax gefunden wird, sieht man, wenigstens nach dem Allylcyanamid, keine Spur davon. Mag man immerhin die Möglichkeit zugeben, daſs aus einem Teile der Schwefelharnstoffe sich Cyanamide bilden, so ist doch einstweilen nach den Ergebnissen der Verss. festzuhalten, daſs die Schwefelharnstoffe als solche wirksame Substanzen sind. (Inaug.-Diss. Rostock 1892. Sep. v. Vf.) Sachsse.

Alexandre Poehl, *Physiologische Wirkung des Spermins.* SCHREINER, der das Spermin im Jahre 1878 entdeckte, gab demselben die Formel C_2H_5N. LADENBURG und ABEL hielten dasselbe, gestützt auf diese Formel, für Äthylenimin, u. KOBERT, der diese theoretischen Spekulationen noch weiter trieb, nannte das Polymere des Äthylenimins, das Piperazin, $C_4H_{10}N_2$, Dispermin. Vf. fand indes, daſs das reine, aus seinem krystallisierten Phosphat dargestellte Spermin nicht die Formel C_2H_5N, sondern vielmehr $C_5H_{14}N_2$ oder vielleicht eine noch kompliziertere Formel hat. Jedenfalls darf man Spermin nicht mit Äthylenimin zusammenwerfen, auch verwandelt es sich nicht in Piperazin, das von beiden Verbb. ganz verschiedene Eigenschaften hat. Das Spermin bewirkt durch seine Berührung die Oxydation von Mineralsubstanzen und wirkt auch physiologisch oxydierend. Bringt man einige Tropfen Goldchlorid mit pulverförmigem Magnesium zusammen, so entsteht etwas Wasserstoff und etwas Chlormagnesium. Setzt man aber dem Goldchlorid etwas Sperminchlorhydrat zu, so bildet sich augenblicklich schwammförmiges Magnesiumhydroxyd, das das ganze Gefäſs anfüllt, und es entwickelt sich der Geruch nach menschlichem Sperma. Die von der Magnesia abfiltrierte Fl. hat denselben Erfolg noch einmal. Bei dieser Rk. begünstigt das Spermin durch seine Berührung die Oxydation des Mg auf Kosten des W.

Dasselbe erfolgt auch mit organischen Substanzen. Sehr verd. und selbst schon in Fäulnis geratenes Blut oxydiert auf Zusatz von etwas Sperminchlorhydrat sehr rasch Guajaktinktur, die sich damit bläut, wie mit Wasserstoffsuperoxyd. Viele Substanzen, wie Chlf., CO, N_2O, Gallen- und Harnextrakte vermindern bekanntlich die oxydierende Wirkung des Blutes. Setzt man dem Blute, das die Einw. solcher Substanzen erlitten hat, etwas Spermin zu, so giebt man ihm die Eigenschaft, seinen O auf die Gewebe zu übertragen, zurück. Diese Eigenschaft, durch seine Ggw. ein Anregungsmittel zu Oxydationen zu sein, erklärt die Einw., die das Spermin auf Menschen und Tiere hat, und läſst den Erfolg des Spermins bei Individuen, die der Einw. von Chlf. ausgesetzt waren, verstehen. Um die Intensität des durch das Spermin hervorgerufenen Oxydationsprozesses zu messen, müſste man die Verminderung der Produktion von Leukomaïnen in den Geweben bestimmen, da diese Basen nach GAUTIER ein Beweis für unvollständige Oxydation sind. Vf. suchte indes ein leichteres Maſs, indem er das Verhältnis zwischen dem Gesamtstickstoff u. dem N als Harnstoff im Harne bestimmte. Er fand, daſs in gewissen Fällen dieses Verhältnis unter dem Einflusse des Spermins sich der Einheit nähert u. von 100 : 87 auf 100 : 96 steigt. Das Spermin regt also zu intraorganischen Oxydationen an. Da das Spermin ein konstanter Bestandteil des Blutes und vieler Gewebe ist, so ist seine Anwendung absolut gefahrlos. (Cr. **115**. 129—32. [11/7.*].) SACHSSE.

Duclaux, *Reaktionen des Spermins.* PÖHL hat kürzlich (s. das vorst. Ref.) eine Beobachtung mitgeteilt, die sich auf die Rk. von Goldchlorid auf Magnesium bei Ggw. von Sperminchlorhydrat bezieht. Hiernach bildet sich bei Abwesenheit dieses Chlorhydrats nur Wasserstoff und Chlormagnesium bei Anwesenheit desselben bildet sich Magnesiumhydroxyd, das das Gefäſs schaumartig aufgetrieben erfüllt. Vf. hat PÖHL persönlich darauf aufmerksam gemacht, daſs diese Erscheinung eine ganz andere Erklärung als die ihr von PÖHL gegebene gestattet, und daſs das Spermin hier ebenso wirkt wie viele andere Substanzen, indem es nämlich die Fl., in der sich die Rk. vollzieht, schäumend macht. Der Schaum wird durch den entweichenden H aufgetrieben und durch die eingeschlossene Magnesia verdickt, und auſserdem beschleunigt dieser Schaum noch die Rk., indem er das Magnesium verteilt. Dadurch erwärmt sich die Fl., und nun beobachtet man auch den Geruch nach Spermin, das durch die Magnesia in Freiheit gesetzt wird. PÖHL hat diese ihm persönlich zunächst nur als Vermutung mitgeteilte Auffassung des Vfs. in seiner Mitteilung nicht weiter

beachtet, und Vf. hat dieselbe daher seinerseits durch den Vers. kontrolliert u. bestätigt gefunden. Man kann den Vers. von PÖHL mit einer Menge von Substanzen ausführen, die alle die Eigenschaft haben, eine Fl. schäumend oder klebrig zu machen, z. B. mit Seifenwasser, Saponin, Panamin und selbst Eiereiweifs. Mit Saponin ist der Schaum sogar reichlicher und fester als mit Spermin. (Cr. **115**. 155—57. [18/7.*].)
SACHSSE.

William J. Smith, *Das physiologische Verhalten des Sulfonals.* Vf. hat früher gezeigt, dafs bei Eingabe von mäfsigen Dosen Sulfonal die Ausscheidung von N im Harne nicht beeinflufst wird. Auch die Ausscheidung von Schwefelsäure wird durch Darreichung von Sulfonal nicht verändert. Hiermit stehen die Angaben von JOLLES in Widerspruch, nach denen beim Menschen nach Sulfonalgebrauch eine erhebliche Zunahme in der Ausscheidung der gebundenen und der präformierten Schwefelsäure erfolgt. Für die Spaltung des Sulfonals im Organismus sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Die Spaltung des Sulfonals kann einmal in ähnlicher Art, wie sie bei manchen Substitutionsprodukten des Sulfonals sehr leicht eintritt, durch die Stoffwechselprozesse bewirkt werden; in diesem Falle wäre das Umwandlungsprodukt des Sulfonals, das in den Harn übergeht, ohne Zweifel die Äthylsulfosäure. Die zweite in Betracht zu ziehende Möglichkeit ist die, dafs bei der Abspaltung der Äthylsulfongruppe zugleich eine Oxydation der Äthylgruppe erfolgt, und das Produkt einer solchen oxydativen Spaltung des Sulfonals würde die sehr beständige Sulfoessigsäure, $CH_2.COOH.SO_2OH$, sein.

Um die vorliegende Frage zur Entscheidung zu bringen, war es in erster Linie von Wichtigkeit, zu ermitteln, ob die Äthylsulfosäure und die Sulfoessigsäure selbst durch den Stoffwechsel verändert werden. Über das Verhalten der Äthylsulfosäure liegt eine Beobachtung von SALKOWSKI vor, welcher fand, dafs die eingegebene Säure im Harne zum gröfsten Teil wieder erscheint und die Schwefelsäure des Harn nur unbedeutend vermehrt. Die Verss. des Vfs. sprechen dafür, dafs bei der Spaltung des Sulfonals im Organismus Äthylsulfosäure entsteht, die im Harne ausgeschieden wird. Die Wiedergewinnung der Sulfoessigsäure aus dem Harne von Hunden, die das Natriumsalz der Säure mit der Nahrung erhielten, ist nicht mit Schwierigkeiten verknüpft. Daraus geht hervor, dafs die Sulfoessigsäure, wenn sie in den Harn als Umwandlungsprodukt des Sulfonals überginge, dem Nachweis sich nicht entziehen könnte. Indes ergab die Verarbeitung gröfserer Mengen von Sulfonalharn keine Spur von Sulfoessigsäure, und es kann daher diese Säure nicht das Hauptumwandlungsprodukt des Sulfonals im Organismus sein. (Z. **17**. 1—7. 16/7. Freiburg i. B. Lab. v. BAUMANN.)
SACHSSE.

Wasileff, *Über den Unterschied der Nährwirkung roher und gekochter Milch.* Die diesbezüglichen Verss. wurden an sechs gesunden Menschen im Alter von 18 bis 26 Jahren, indem dieselben drei Tage mit ungekochter Milch u. darauf mit gekochter Milch im Magen von 1,850—4,200 l ernährt wurden, angestellt. Aus der quantitativen Bestimmung des unverdaut gebliebenen Restes der N-Bestandteile in der genossenen Milch konnte zunächst leicht konstatiert werden, dafs die Ausnutzung der N-haltigen Bestandteile ungekochter Milch immer eine bedeutendere war, als die der rohen Milch. In noch verstärktem Mafse ist dasselbe bei dem Fett der Fall. Im getrockneten Kote fanden sich nach dem Genusse gekochter Milch weit mehr Fettsäuren vor, als in den festen Exkrementen der ersten drei Tage. Durch das Kochen wurde fast das gesamte Albumin und teilweise auch das Caseïn der Kuhmilch in Hemialbumose übergeführt. (MolkZ. 1892. Nr. 7; VNa. **7**. 9.)
PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Le Chatelier, *Über Versuche, saure Gesteine darzustellen.* Der Vf. glaubt, aus der Reinheit und der Vollkommenheit der Krystallform, die die im Granit vorkommenden Feldspate besitzen, schliefsen zu sollen, dafs dieselben durch eine direkte Verfestigung aus flüssigem Aggregatzustande entstanden sind, nicht durch Entglasung der M. (die stets nur nadelförmige Individuen liefere), nicht unter Mitwirkung von „agents mineralisateurs" (wobei keine scharf begrenzten Krystalle entständen). Wenn der Feldspat bei der Umschmelzung glasig wird, so liegt der Grund darin, dafs sein Krystallisationspunkt bei einer niedrigeren Temperatur liegt, als der Schmelzpunkt der sauren Gesteine. Bei Anwendung von Druck mufs, so nimmt der Vf. an, der Feldspat durch direkte Verfestigung aus einem sauren Magma krystallisieren können. Seine Verss. aber, die er bei einem Druck von 5000 Atm. anstellte, lieferten keine Resultate, wie er glaubt, nur aus dem Grunde nicht, weil es ihm nicht gelang, eine genügend langsame Abkühlung der geschmolzenen M. herbeizuführen. (Cr. **113**. 370 bis 373. 7/3.) NIES.

A. Fock, *Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung.* II. Mit 10 Figg. Im weiteren Verlauf seiner Studien (vgl. **92**. I. 516) bespricht der Vf. organische Verbb., indem er namentlich die bei den elektronegativen Elementen in Betracht kommenden sog. nicht typischen Bindefähigkeiten als zur Krystallmolekülbildung führend annimmt, während z. B. die gesättigten Kohlenwasserstoffe schon durch das Fehlen abnormer Dampfdichten sich als Körper erweisen, deren Molekül für alle drei Aggregatzustände dasselbe ist, so dafs die Bildung eines Krystallmoleküls unmöglich erscheint. Ameisensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure werden besprochen; da aber der Vf. einen weiteren Beitrag, der die aromatischen Verbb. behandeln soll, verspricht, wobei „eine Erweiterung der bisher benutzten Grundanschauungen und somit Erörterungen prinzipieller Natur notwendig werden", so soll eine eingehendere Besprechung um so mehr bis dahin verschoben werden, als dann der Vf. auch BECKE's Einwürfe (vgl. **92**. 876) widerlegen will. (ZKr. **20**. 434—44. 29/7. Berlin.) NIES.

L. Sohncke, *Zwei Theorien der Krystallstruktur. Mit 35 Figg.* Die „zwei" Theorien, um welche es sich handelt, sind die von SOHNCKE selbst, sowie die von SCHÖNEFLIESS, resp. v. FEDOROW aufgestellte. Beigefügt ist eine tabellarische Übersicht über die Struktur der 32 geometrisch möglichen Krystallklassen im Sinne der SOHNCKE'schen Theorie. (ZKr. **20**. 445—67. 29/7. München.) NIES.

J. Lainson Wills, *Über natürliche Phosphate.* (Forts. zu **92**. II. 377.) Der Vf. bespricht die Verteilung von Phosphatlagerstätten in den verschiedenen Formationen, die Umwandlungen, welche dieselben durch den Einfluſs der Atmosphärilien erleiden, und die Klassifikation der natürlichen Phosphate in Apatite, Mineralphosphate, Guano und tierische Reste und in Unterabteilungen davon. (Ottawa Field-Naturalists Club; ChN. **66**. 45—47. 22/7.) BODLÄNDDR.

Ferd. Bleichsteiner, *Über Magnesit.* Durch Erhitzen von Magnesit auf verschieden hohe Temperaturen erhält man dreierlei Produkte: kaustisch gebrannte Magnesia, totgebrannte Magnesia und gesinterte Magnesia. Nur die letztere, welche bei den höchst erreichbaren Temperaturen gewonnen wird, ist für den Eisenhüttenbetrieb verwendbar, weil sie nicht schmilzt und ihr Volum auch bei den höchsten Temperaturen oder starken Temperaturschwankungen beibehält, ohne zu quellen oder zu schwinden. Ein geringer Eisengehalt bis zu 4% ist dem Magnesit nicht schädlich, sondern erleichtert die Herstellung der gesinterten Magnesia; dagegen wirkt die

Beimengung von Kalk nachteilig, weil in dem gesinterten Prod. der Kalk die Eigenschaft noch nicht verloren hat, sich an der Luft zu verändern. Die Einsprengungen von Kalk, die sich im natürlichen Magnesit immer finden, kann man dadurch entfernen, daſs man das gefrittete groſsstückige Material durch ein Sieb gehen läſst; eisenfreier Kalk frittet nicht und wird in Mehlform von der gefritteten eisenhaltigen Magnesia abgeschieden. Einlagerungen von Talk im Magnesit sind nicht schädlich. Zur Herstellung der gesinterten Magnesia eignet sich am besten Brennen derselben in hohen, weiten Schachtöfen mit kontinuierlichem Betrieb. Um Böden für Martinöfen herzustellen, stampft man die grobkörnige gefrittete Magnesia mit feinem, aus demselben Material hergestellten Mehl ohne Anwendung eines Bindemittels. (Ö. **40**. 355—58. 23/7.) BODLÄNDER.

Roman Zaloziecki, *Über das Vorkommen und die Bildung von Glaubersalz in den Kalibergwerken von Kalusz.* An einer Kluft, in welcher Tagewässer durch eine Schicht von salzsaurem Thon durchsickernd in die obere Kainitzone gelangen, beobachtete der Vf. Krystalle, die nach der chemischen Unters. aus fast reinem Glaubersalz bestehen. Die Deckschicht enthält kein Natriumsulfat, sondern von l. Bestandteilen nur Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium und Gips. Das Glaubersalz bildet sich dagegen, wie besondere Verss. ergaben, in gröſserer Menge, wenn W., welches durch die Deckschicht hindurchgegangen ist, eine Schicht von Kainit passiert infolge von doppelter Umsetzung des Magnesiumsulfats des Kainits mit dem Chlornatrium. (MCh. **13**. 504—9. Lemberg. [5/5.*].) BODLÄNDER.

F. W. Clarke, *Tschermak's Theorie der Chloritgruppe und ihre Alternative.* Deutsch von H. MORATH. Die von dem Vf. und von SCHNEIDER (vgl. **92**. I. 913 und 956) aus ihren Unterss. gefolgerten Hypothesen über die Konstitution der Glimmer, Vermikulite, Clintonite und Chlorite werden mit den bekannten Ansichten TSCHERMAK's verglichen, wobei beide Theorien als die Thatsachen gut erklärend befunden werden, so daſs „eine experimentelle Unters. der endgiltige Schiedsrichter zwischen ihnen sein muſs". Die gröſsere Einfachheit wird für die eigene Theorie in Anspruch genommen, „aber beide können durch etwas noch Allgemeineres verdrängt werden." (Ztsch. f. anorg. Chemie. **1**. 263—76. 21/5.) NIES.

P. Pjatnitzky, *Über Rotspieſsglanzerz. Mit 14 Figg.* Da krystallographische Unterss. des Rotspieſsglanzerzes seit längerer Zeit nicht vorgenommen worden waren (MOHS 1824 und KENNGOTT 1849), so benutzte der Vf. das Vorkommen von Perneck, bei Bösing, Malaczka, Ungarn, zu Kontrollmessungen, obgleich Streifung, geringer Glanz, vor allem aber die Eigentümlichkeit, daſs sich die Krystalle beim Loslösen von der Stufe schraubenartig drehen, den Messungen mancherlei Schwierigkeiten entgegensetzten. So gestatten dieselben keinen sicheren Entscheid, ob das Mineral (wie in den heutigen Lehrbüchern allgemein angegeben wird) monoklin ist, der Vf. beschränkt sich vielmehr darauf mit KENNGOTT rhombische Hemiëdrie ($a : b : c = 4{,}6448 : 1{,}1717 : 1$) anzunehmen. Spaltbarkeit tritt nach (100) und (101) auf; da die einen dieser Lamellen sich optisch positiv, die anderen optisch negativ verhalten, so muſs die Axe der mittleren Elastizität mit der krystallographischen b-Axe zusammenfallen, wobei dann die beiden Arten der Spaltungslamellen bald die Axe der gröſsten, bald der kleinsten Elastizität schneiden. Dichroismus ist nur schwach entwickelt. Interessant ist das Verhalten des Minerals beim Erhitzen; F. 450°. Bei Erwärmung wird das Mineral dunkel und undurchsichtig, geht aber in den früheren Zustand zurück, wenn das Experiment hier abgebrochen wird. Bei stärkerer Erhitzung bildet sich eine erste Schmelzzone, der später eine zweite, innere, folgt; die äuſsere wird unterdessen körnig und bedeckt sich mit einfach brechenden Krystalliten von Senarmontit, tesseralem Sb_2O_3. Bei noch gröſserer Erhöhung der Temperatur zerflieſst die äuſsere Schmelzzone; es bilden sich schwarze undurchsichtige Tröpfchen, die beim

Erkalten rot und durchsichtig werden und bisweilen doppeltbrechende Krystalle enthalten: Weifsspiefsglanzerz, das rhombische Sb_2O_3. (ZKr. **20**. 417—33. 29/7. [31/3.] Wien. [Charkow.] Min. Mus. d. Univ.) NIES.

G. Cesàro, *Eine neue Form des Galenits.* Es handelt sich um das für Bleiglanz neue Triakisoktaeder (551), das an einem mit Eisenspat und Quarz von Neudorf, Harz, stammenden Krystall gemessen werden konnte. (ZKr. **20**. 468. 29/7. Lüttich.) NIES.

L. Staudenmaier, *Tesseralkies aus den Alpen.* Unter den Kobalt- und Nickelerzen, die M. OSSENT (1884) aus dem Turtmannthale, Wallis, Schweiz, zuerst beschrieben hat, liefs eine genauere Unters. in Braunspat eingewachsene Krystalle entdecken, die nur zum Teil *Arsenkies* waren, zum Teil aber der aus den Alpen bislang noch nicht bekannte *Tesseralkies* mit bald durch (111), bald durch (211) bedingtem Typus. Eine Entscheidung der Frage, ob das Mineral hemiëdrisch sei, gestattete die schlechte Beschaffenheit der Flächen von (210) nicht. Die Resultate der Analyse stimmen mit der Formel $(Co,Fe,Ni)As_3$ überein, wenn man das Wimut als Wismutglanz oder metallisch beigemengt annimmt.

S	Bi	Fe	Co	Ni	As	Unl.	Summe
0,72	4,40	3,90	16,47		74,45	0,28	100,22

(ZKr. **20**. 468—69. 29/7. München.) NIES.

J. Loczka, *Mineralanalysen.* 1. *Steinsalz von Deésakna.* Das schon 1061 urkundlich erwähnte Steinsalzlager von Deésakna im ungarischen Comitate Szolnok-Doboka liegt nach den Angaben von A. HERBPEY nur 3—4 m unter der Oberfläche, von einem schaumartigen Trachyttuff überlagert und in Wechsellagerung mit Sandstein, Thon, Schiefer und Mergel. Die Mächtigkeit ist nicht bestimmbar, da eindringendes W. den Abbau bis zur unteren Grenze verhindert und die Gruben, wenn sie sich derselben nähern, zum Ersaufen bringt. Das Grubenwasser einer solchen ersoffenen Grube führte 25,48% Chloralkalien. Das Salz ist sehr rein, da etwa 95% des Lagers direkt verwertbar sind. Die Analysen beziehen sich: 1. auf weifses Krystallsalz; 2. auf bläulichgraues Steinsalz.

	NaCl	$CaCl_2$	$CaSO_4$	Unl.	Summe	D.
1.	99,552	0,026	0,213	0,209	100	2,1479
2.	98,467	0,071	0,887	0,575	100	—

2. *Zirkon aus Australien.* Das weifslich graue Material lieferte aufser Spuren von Cu 67,33% ZrO_2 und 33,39% SiO_2 (Summe = 100,72); D. 4,6936.

3. *Analyse eines weifsen ausgeschiedenen Minerals, welches in dem Hohlraum eines gewöhnlichen bei Rakos bei Budapest vorkommenden Opals gefunden wurde.* Das Mineral ist ein Hyalit, das den Opal enthaltende Gestein ein tertiärer Kalkstein:

SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	D.
92,31	0,36	0,22	0,18	Spur		5,39	98,46	2,1978.

(Sep. v. Vf. Budapest.) NIES.

H. N. Warren, *Notiz über die Entdeckung eines neuen Silbererzes.* Der Vf. hat in einigen Proben des bekannten Vorkommens von Hornsilber u. anderen Silberhaloiden in dem Kaolin von Broken Hill in Australien den Silbergehalt bestimmt. (ChN. **66**. 42. 22/7.) BODLÄNDER.

W. Lindgren, *Das Goldlager vom Pine Hill, Kalifornien.* Gewöhnlich treten die kalifornischen Goldlager in doppelter Form auf, entweder auf sekundärer Lagerstätte tertiären oder pleistocänen Alters oder als Gänge, meist mesozoischen Alters in der Kontaktzone zwischen Sedimenten verschiedener Formationen und eruptivem

Material. Das Ganggestein ist im letzteren Falle stets Quarz, aufserdem mitunter daneben Dolomit und Kalkspat, die metallischen Begleiter Schwefelverbb. von Eisen, Kupfer, Blei und Zink, oft Arsenkies, selten Telluride. Ganz verschieden davon sind die Verhältnisse vom Pine Hill, 18 km SSW. von Grafs Valley, Nevada County. Das Mineral, an das das Gold hier geknüpft ist, ist Schwerspat, der teils in Adern, teils fein verteilt in einem stark kaolinisierten Diabas und Diabasporphyr vorkommt. Eine von E. A. SCHNEIDER ausgeführte Analyse wies in Gesteinsproben, die keinen Schwerspat erkennen liefsen, noch einen Gehalt von 0,34% $BaSO_4$ nach. Schwefelmetalle fehlen; als Begleiter werden Brauneisen und (selten) Kupfersulfat beobachtet. Das Gold ist in verschiedenem Grade silberhaltig (20—50%). Als ursprüngliche Materialien werden gediegen Gold, Eisenkies und reiche Silbererze und Schwerspat, als metamorphosierendes Agens alkal. Thermalwasser betrachtet. Die Kaolinisierung des Gesteins ist mitunter vollkommen vollendet; der Kaolin hat, einer ebenfalls von E. A. SCHNEIDER ausgeführten Analyse entsprechend, 13,8% W. (Sil. [3.] **44**. 92 bis 96. 1/8. [April] Washington. Geol. Landesanst. d. Ver. Staaten.) NIES.

W. Cross und **L. G. Eakins**, *Ein neues Vorkommen von Ptilolith.*

F. W. Clarke, *Notix über die Konstitution des Ptiloliths und des Mordenits.* Das neue Vorkommen des durch seinen hohen Gehalt an Si ausgezeichneten Silikats ist gebunden an eine rhyolithische Breckzie, die in Custer County, Colorado, etwa 5 km südöstlich von der Bergstadt Silver Cliff entfernt, vorkommt und aus einem entglasten Pechstein mit wenigen grofsen Feldspatkrystallen u. einer ausgezeichneten Fluidalstruktur besteht. In Hohlräumen der Fragmente, meist kleiner als 5 ccm, kommen Quarz, häufiger Schwerspat und am häufigsten Nadeln des Ptiloliths vor. Hinsichtlich der optisch-krystallographischen Natur des Minerals konnte nur bestimmt werden, dafs die Nadeln senkrecht zur Längsaxe auslöschen u. optisch negativ sind. Die von EAKINS ausgeführte Analyse des Minerals, zu der genügendes Material nur durch Zertrümmerung grofser Mengen von Gestein gewonnen werden konnte, ergab:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
67,83	11,44	3,30	0,64	2,63	13,44	99,28.

Der Verlust an W. trat ein:

über H_2SO_4	bei 110°	125°	300°	Rotglut
3,84	2,62	1,31	5,41	3,10.

Die Resultate stimmen mit denen der Analyse des früher (1886) vom Green Mountain, Colorado, beschriebenen Ptiloliths durchaus überein, mit Ausnahme der Menge des W., so dafs die Vff. geneigt sind, diese Differenz auf den Umstand zurückzuführen, dafs das ältere Material in einem sehr trockenen Klima (Denver), das neuere in einem sehr feuchten (Washington) analysiert wurde, und die Unters. sich beide Male auf „lufttrockenes" Material bezieht. Auch mit L. V. PIRSSON's *Mordenit* (**90**. II. 557) wird der Ptilolith identifiziert u. auf den Umstand aufmerksam gemacht, dafs der Ptilolith vom Green Mountain der an Natron ärmste ist und aus einem Andesit stammt, der kaliarme Ptilolith von Silver Cliff aus einem entglasten Pechsteine und endlich der kalireiche und kalkarme Mordenit aus Basalt. Das Gestein von Silver Cliff besteht, abgesehen von Spuren von MnO und P_2O_5, aus:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	H_2O
65,67	13,48	1,51	0,32	2,41	0,31	2,42	1,52	0,28	12,27.

Summe = 100,19.

In der beigefügten Notiz bezieht CLARKE die drei Minerale auf isomorphe Mischungen der vier, wie Petalit u. Milarit auf die Säure H_2SiO_3 beziehbaren Salze:

$Al_2(Si_2O_5)_5CaH_2.3aq$ (A.),
$Al_2(Si_2O_5)_5CaH_2.6aq$ (B.),

$Al_2(Si_2O_5)_5K_2H_2.6aq$ (C.).
$Al_2(Si_2O_5)_5Na_2H_2.6aq$ (D.).

Es ist, wie CLARKE rechnerisch und durch Vergleich mit den Analysenresultaten zeigt, enthalten im:

Ptilolith vom Green Mount A : C = 3 : 2;
Ptilolith vom Silver Cliff B : D = 1 : 1;
Mordenit . . . . . B : C : D = 1 : 1 : 1.

(Sil. [3.] **44**. 96—100. [CROSS u. EAKINS] u. **44**. 101—2. [CLARKE]. 1/8.) NIES.

H. L. Wells und **S. L. Penfield**, *Über Herderit von Hebron, Maine. Mit einer Figur.* Zur Unters. lagen nur einige, 3—5 mm grofse, auf Albit aufgewachsene, gelblichweifse Krystalle von tafelförmigem Typus vor, deren Messung gut mit denen des Herderits von Stoneham übereinstimmende Winkelwerte ergab. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dafs die Formen auch denen des Childrenits nahe stehen, wobei aber diese Verwandtschaft wegen der chemischen Ungleichheit nur als zufällig aufgefafst wird.

1. Analyse; 2. dieselbe nach Abzug des Unl., innig beigemengten Albits. 3. Werte der Formel $CaBeOHPO_4$, für welche eine Substitution des fast gänzlich fehlenden Fluors durch Hydroxyl angenommen wird.

	P_2O_5	BeO	CaO	H_2O	Fl	Unl.	Summe	D.
1. gef.	40,81	15,32	32,54[1])	5,83	0,40	5,27	100,17	2,975
2. korr.	43,08	16,18	34,35[1])	6,15	0,42	—	100,18	—
3. ber.	44,10	15,53	34,78	5,59	—	—	100	—

[1]) Aus der Differenz berechnet, da die Bestimmung des CaO mifsglückte.

(Sil. [3.] **44**. 114—16. 1/8.) NIES.

Roman Zaloziecki, *Über pyridinartige Basen im Erdöl.* Abfallsäure von der Reinigung galizischen Petroleums wurde verdünnt, mit Kalk neutralisiert und dest. Das Destillat bestand aus W., auf welchem ein Öl schwamm; letzteres wurde nochmals mit Dampf übergetrieben, und es wurde dabei ein klares, hell gefärbtes Öl erhalten, welches basisch reagierte u. einen deutlichen, aber schwachen Pyridingeruch zeigte. An der Luft verändert es sich unter Braunfärbung, ist unlösl. in W., ll. in A., Ä. und Säuren. Krystallisierte Derivate wurden nicht erhalten; dagegen ging bei Behandlung der amorphen Platinverb., welche 21,84% Pt, 47,33% C, 4,35% H, 6,73% N und 20,71% Cl enthielt, mit w. W. ein Salz in Lsg. über, welches krystallisierte und 30,12% Pt, 36,96% C, 5,89% H, 4,7% N und 22,65% Cl enthielt. Der Vf. glaubt, dafs durch Zers. des Platindoppelsalzes eines hydrierten Pyridins die Platosoverb. des Tetra- oder Hexahydrocoridins, $(C_{10}H_{15}NCl)_2PtCl_2$ oder $(C_{10}H_{17}NCl)_2PtCl_2$, entstanden ist. (MCh. **13**. 498—503. Lemberg. [5/5.*].) BODLÄNDER.

Adolphe Carnot, *Zusammensetzung fossiler Knochen.* In einer früheren Arbeit (**92**. II. 87) hat Vf. gezeigt, dafs die fossilen Knochen mehr Fluor enthalten als die recenten. Es mufs also eine Anreicherung an Fluor stattgefunden haben. Vorbehaltlich der genaueren Angaben, die in einer besonderen Abhandlung erscheinen werden, giebt Vf. hier die mittleren Gehalte an Phosphorsäure und an Fluor für Knochen aus verschiedenen Formationen bezogen auf 100 Teile Asche. Um die Vergleichung leichter zu machen, giebt Vf. aufserdem noch eine Verhältniszahl, die angiebt, wie viel von dem Fluor vorhanden ist, das da sein müfste, wenn das Fluor zu der gefundenen Phosphorsäure in demselben Verhältnis wie in einem normalen Apatit (1 Äq. Fluor auf 3 Äq. Phosphorsäure) stünde. Die untersuchten Knochen stammten aus folgenden Formationen und von folgenden Tieren ab: *Silur*, Fischknochen. *Perm*, Palaeoniscus, Pleuracanthus, Haptodus, Actinodon, Archaeosaurus. *Trias*, Simosaurus.

Jura, Ichthyosaurus, Plesiosaurus, Teleosaurus, Pholidophorus. *Kreide*, Dinosaurus, Iguanodon, Mosasaurus. *Eocän*, Paloplotherium, Krokodil, Palaeotherium, Anoplotherium. *Oligocän*, Halitherium, Rhinoceros, Wiederkäuer. *Miocän*, Dinotherium, Mastodon, Rhinoceros brachypus, Hipparion, Gazelle, Fisch. *Pliocän*, Elephas meridionalis, Halitherium. *Quaternär*, Glyptodon, Elephas primigenius. *Modern*, Menschenknochen, Ochse, Elephant, Krokodil, Schlange etc. Die erhaltenen Mittelzahlen waren folgende:

	P_2O_5	F.	Verhältnis		P_2O_5	F.	Verhältnis
Silur	31,01	2,59	0,94	Oligocän . .	36,81	2,05	0,63
Perm	26,74	2,54	1,06	Miocän . .	33,34	1,95	0,65
Trias	14,33	1,16	0,91	Pliocän . .	35,21	1,83	0,58
Jura	16,63	1,45	1,07	Quaternär .	33,83	1,06	0,35
Kreide . . .	34,78	2,87	0,90	Recent . .	40,28	0,205	0,057
Eocän . . .	30,24	1,90	0,70				

Man sieht, dafs das Fluor in vielen fossilen Knochen 10—15-mal mehr enthalten ist, als in recenten Knochen und 20-mal mehr, wenn man es auf dieselbe Menge Phosphat bezieht. (Cr. **115**. 243—45. [25/7.*].) SACHSSE.

F. Parmentier, *Aluminiumhaltige Mineralwässer*. Vf. hat Aluminium in allen untersuchten Wässern gefunden, die Mengen sind nach der Örtlichkeit sehr schwankend. Folgende Zahlen werden angegeben:

Lokalität	Quelle	Gehalt pro Liter
Vichy Saint-Yorre (Allier) . .	Frobert	0,008
	Saint-Louis Nr. 1	0,007
	Précieuse	0,006
	Jeanne d'Arc	0,004
	Sévigné	0,003
Vichy (Allier)	Dubois	0,015
	Vincent	0,010
Hauterive (Allier)	Bayard	0,006
	Amélie d'Hauterive	0,001
Pougues-les-Eaux (Nièvre) . . .	Grande Source	0,014
	Jeanne d'Arc	0,006
	Saint-Léon	0,002
Chatelguyon (Puy-de-Dôme) . .	Yvonne	0,009

(Cr. **115**. 125—26. [11/7.*].) SACHSSE.

H. L. Preston, *Vorläufige Mitteilung über einen neuen Meteoriten von Kenton County, Kentucky. Mit einer Figur*. Das 533 zu 356 zu 203 mm grofse u. 163,07 kg schwere Meteoreisen, von dem die Arbeit eine Abbildung giebt, wurde etwa meter-tief im Boden bei Gelegenheit von Erdarbeiten auf einer Farm im August 1889 gefunden, und der Vf. wirft die Frage auf, ob dasselbe vielleicht das Prod. eines Falles ist, der durch mehrere Augenzeugen am 17. Juli 1873 beobachtet wurde. Eine von J. M. DAVISON ausgeführte Analyse ergab:

Fe	Ni	Co	Cu	C	S	P	Summe
91,59	7,65	0,84	Spur	0,12	Spur	Spur	100,20.

(Sil. [3.] **44**. 163—64. 1/8. [27/6.*] Rochester.) NIES.

Schlufs der Redaktion: den 30. August 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. No. 12. 21. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Vivian B. Lewes, *Über das Leuchten von Kohlenwasserstoffflammen.* Wie der Vf. früher gezeigt hat, besteht die Hauptursache des Leuchtens von KW.-stoffflammen in der Verwandlung der KW.-stoffe im Innern der nichtleuchtenden Zone in Acetylen. Der Beginn der leuchtenden Zone ist aber nicht in derjenigen Höhe, in welcher das Maximum an Acetylen in der Flamme vorhanden ist, sondern etwas höher. Das ist dadurch zu erklären, daſs an der tieferen Stelle die Temperatur zu niedrig ist, um das Acetylen zu dissociieren; erst die Dissociation des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff bewirkt das Leuchten infolge des Glühens des entbundenen Kohlenstoffs. Die Dissociationstemperatur des Acetylens ist von der Verdünnung abhängig und beträgt 1267° in Flammen mit 1,133% Acetylen, 1062° in Flammen mit 2,222% Acetylen. Es gelingt, Flammen, welche nicht leuchtend sind, wie die des Alkohols, durch Zufuhr von Sauerstoff leuchtend und rufsend zu machen, indem die schnelle Oxydation die Temperatur erhöht und dadurch die Dissociation des Acetylens herbeiführt, die für gewöhnlich wegen der niedrigen Temperatur der Alkoholflamme ausbleibt.

Die Bildung von Acetylen in den Flammen, bevor dieselben leuchten, braucht nicht als Beweis dafür angesehen zu werden, daſs die Ausscheidung von Kohlenstoff das Leuchten verursacht, weil nach der Theorie von FRANKLAND schwere KW.-stoffe das Leuchten bewirken und diese aus dem Acetylen durch Polymerisation entstehen können. Der Vf. untersuchte die Bildung von höheren KW.-stoffen aus Acetylen bei Temperaturerhöhung und fand, daſs dieselbe bei 1000° sehr reichlich stattfindet, daſs von 1100° an aber die höheren KW.-stoffe wieder in Acetylen zerfallen und bei 1200° gänzlich verschwunden sind, während sich aus dem Acetylen Kohlenstoff ausscheidet. Da das Leuchten in den Teilen der Flamme beginnt, deren Temperatur höher als 1200° ist, so können die höheren KW.-stoffe nicht dessen Ursache sein. Nicht nur die höheren KW.-stoffe, sondern auch Äthan und selbst Methan werden bei hohen Temperaturen in Acetylen übergeführt; die Umwandlung des Äthans erfolgt unter vorgängiger, bei 800° eintretender Spaltung in Äthylen und Wasserstoff, die des Methans findet bei 1500° statt.

Beim Ausströmen des Gases aus dem Brenner diffundiert zuerst der Wasserstoff und ein Teil des Methans in den äuſseren Rand und verbrennt, während die höheren KW.-stoffe erhalten bleiben. Die Temperatur steigt durch die Verbrennung in einer Höhe von $^1/_2$ Zoll auf 500°, in der Höhe von 1 Zoll auf 1000°. Bei dieser Temperatur werden die ungesättigten KW.-stoffe und die höheren gesättigten KW.-stoffe schnell in Acetylen verwandelt, und dieses würde zu Bzl., Naphtalin, Dibenzyl etc. polymerisiert werden, wenn die Temperatur bei 1000° stehen bliebe. Da aber die Temperatur bis auf 1200° steigt, findet statt der Polymerisierung eine Spaltung des Acetylens statt, und der durch die Verbrennung des Wasserstoffs zum Glühen erhitzte Kohlenstoff bewirkt das Leuchten. Die leuchtende Zone würde aber sehr kurz sein, wenn nicht in ihr die Temperatur noch höher, bis auf 1350° stiege, wobei die aus Acetylen unterhalb 1200° entstandenen Prodd. und das unverbrannt gebliebene Methan Acetylen bilden, wodurch eine erneute Quelle der Kohlenabscheidung einge-

führt wird. Zur Herstellung einer leuchtenden Flamme muſs man deshalb erstens solche Verbb. in das Gas einführen, die leicht in Acetylen zerfallen, und zweitens dafür sorgen, daſs möglichst schnell die höchste erreichbare Temperatur in der Flamme gebildet wird. (British Association, Edinburgh Meeting 1892; ChN. **66**. 99—101. 26/8.)
BODLÄNDER.

Bevan Lean und **W. A. Bone**, *Eine neue Methode zur Messung des bei Gasexplosionen erzeugten Druckes.* Bei den bisher angewandten Apparaten zur Messung des bei einer Gasexplosion erzeugten Druckes diente die Bewegung eines Körpers von beträchtlicher Masse als Maſsstab, und es scheint, daſs dabei nicht der wirkliche, sondern nur der wirksame Druck gemessen wurde. Die Vff. lieſsen die Explosion in einem Bleigefäſs von 2 l Inhalt vor sich gehen, mit welchem ein einseitig verschlossenes Glasrohr von 10—25 ccm Inhalt durch einen Stahlhahn verbunden war, dessen Bohrung gleich der Weite des Glasrohres war. Im Momente der Explosion wurde der Hahn geöffnet, und die Stelle, bis zu welcher die Explosion in das Glasrohr eindringt, wurde mittels einer empfindlichen Platte photographisch fixiert. Wegen der Kürze der Explosionsdauer kann angenommen werden, daſs die Kompression adiabatisch verläuft, und daſs keine erhebliche Diffusion des komprimierenden Gases mit dem komprimierten während der Kompression stattfindet. Zur Berechnung des Druckes kann deshalb die Formel von RANKINE: $P' = P\left(\frac{V}{V'}\right)^{\kappa}$ angewandt werden. Um zu prüfen, ob die Explosion und Kompression ein momentaner Vorgang ist, wurde die Platte mit einer Geschwindigkeit von 2,5 Metern in der Sekunde vor dem Glasrohr vorbei bewegt. Das während der Explosion aufgenommene Bild unterschied sich von dem auf einer festen Platte erhaltenen nur durch eine äuſserst geringe Verbreiterung. Das Verhältnis $V : V'$ blieb unverändert bei Volumen des Glasrohrs, die zwischen 11,55 und 23,20 ccm schwankten, und es wurde auch dadurch nicht beeinfluſst, daſs das Glasrohr statt mit Luft mit Wasserstoff gefüllt war. Die Grenze der Explosion war bei Wasserstoff nicht sehr scharf, wahrscheinlich wegen der hohen Wärmeleitung dieses Gases und der leichteren Diffusion in das komprimierende Gas. Bei der Explosion von Knallgas war das Verhältnis $V : V' = 8{,}6$ oder P' bei $K = 1{,}408$, 20,7 Atmosphären. Bei der Füllung des Glasrohres mit CO_2 war die Kompression eine viel stärkere wegen der groſsen Änderung der spezifischen Wärme von CO_2 bei Zunahme von Druck und Temperatur. (British Association, Edinburgh Meeting 1892, Section B; ChN. **66**. 101—2. 26/8.)
BODLÄNDER.

Flawian Flawitzky, *Über den Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente.* Bei den ersten vier Gruppen des periodischen Systems erweist sich die Formulierung der chemischen Verbb. als sehr einfach und folgerichtig mit der Theorie der Wertigkeit. Auf die vier Typen:

$$R^{I}_{2}O,\quad R^{II}O,\quad R^{III}_{2}O_3,\quad R^{IV}O_2,$$

der Sauerstoffverbb. lassen sich alle möglichen Atomverhältnisse der Elemente der ersten vier Gruppen in ihren wichtigsten Formen, d. h. in den Salzen, zurückführen. Von der vierten Gruppe an erscheinen neben den Sauerstoffverbb. die nicht weniger wichtigen Wasserstoffverbb., welche dieser Gruppe mit dem Typus $R^{IV}H_4$ eingereiht sind. In den folgenden drei Gruppen liegt die Sache anders, indem die Wertigkeit der Elemente in den höheren Sauerstoffverbb. regelmäſsig von 5—7 steigt:

$$R^{V}_{2}O_5,\quad R^{VI}O_3,\quad R^{VII}_{2}O_7,$$

während sie bei den Wasserstoffverbb. von 3—1 abnimmt.

$$R^{III}H_3,\quad R^{II}H_2,\quad R^{I}H.$$

Man nahm deshalb für die drei Metalloidgruppen der Elemente eine verschiedene Wertigkeit dem Wasserstoff, bezw. Sauerstoff gegenüber an, wobei die Wasserstoff-

formen den Metallverbb. der Metalloide und die Sauerstoffformen den Schwefel- und Halogenverbb. entsprechen. Die zweierlei Wertigkeit der Metalloide erklärt sich in natürlicher Weise durch das verschiedene Verhalten derselben zu metallischen und nicht metallischen Elementen.

Ein Zusammenhang zwischen beiden Arten von Wertigkeit zeigt sich einerseits darin, daſs die Summe der Wertigkeit nach den Sauerstoff- u. den Wasserstoffverbb. immer gleich 8 ist und andererseits, daſs die Anzahl der Wasserstoffatome in den Wasserstoffverbb. u. in den beständigen Hydratformen der Sauerstoffverbb. (Säuren) in den meisten Fällen als die gleiche erscheint: RH_2O_4, RH_2O_4, RHO_4. Letztere sind gleichsam oxydierte Wasserstoffverbb., welche vier Sauerstoffatome addiert haben. — Der zweierlei Wertigkeit muſs eine allgemeine Ursache zu Grunde liegen, und knüpft der Vf. zur Aufdeckung derselben zunächst am Kohlenstoff an, von welchem der Theorie der Wertigkeit und der äquivalenten Substitution nach folgende fünf Verbindungsformen möglich sind:

$$\overset{1}{C(OH)_4};\quad \overset{2}{CH(OH)_3};\quad \overset{3}{CH_2(OH)_2};\quad \overset{4}{CH_3(CH)};\quad \overset{5}{CH_4}.$$

Hiervon existieren die Formen 4 u. 5, während von 1, 2 u. 3 die beständigeren Ester bekannt sind. — Durch Austritt von einem Wassermolekül aus diesen Grundformen resultieren die ersten Anhydride:

$$\overset{6}{C(OH)_2O};\quad \overset{7}{CH(OH)O};\quad \overset{8}{CH_2O}$$

$$\overset{9}{C(OH)_2]''};\quad \overset{10}{CH(OH)]''};\quad \overset{11}{CH_2]''},$$

von welchen alle drei ungesättigte Formen (9, 10 u. 11) im freien Zustande unbekannt sind. Durch weitere Ausscheidung von W. können sich die zweiten Anhydride:

$$\overset{12}{CO_2}\quad \text{und}\quad \overset{13}{CO]''}$$

bilden. — Der Zusammenhang der Anhydridverbindungen mit den ursprünglichen Verbindungen ergiebt sich auſser aus der Bildungsweise auch daraus, daſs sie durch entsprechende Addition mit Wasser wieder in die ursprünglichen Formen übergehen. So giebt CO mit den ätzenden Alkalien ameisensaure Salze, also Derivate des ersten Anhydrids der zweiten Grundform. — Bemerkt wird, daſs, obwohl hinsichtlich der Wertigkeit vollständige Analoga, CH_2 zu den ersten, CO zu den zweiten Anhydriden gehören. — Leitet man in gleicher Weise die Verbindungsformen der übrigen Gruppen der Elemente des periodischen Systems ab, so erhält man folgende:

Für fünfwertige Elemente: a. Grundformen:

$$\overset{1}{R(OH)_5};\quad \overset{2}{RH(OH)_4};\quad \overset{3}{RH_2(OH)_3};\quad \overset{4}{RH_3(OH)_2};\quad \overset{5}{RH_4(OH)};\quad \overset{6}{RH_5}.$$

b. Erste Anhydride:

$$\overset{7}{R(OH)_3O};\quad \overset{8}{RH(OH)_2O};\quad \overset{9}{RH_2(OH)O};\quad \overset{10}{RH_3O}$$

$$\overset{11}{R(OH)_3]''};\quad \overset{12}{RH(OH)_2]''};\quad \overset{13}{RH_2(OH)]''};\quad \overset{14}{RH_3]''}.$$

c. Zweite Anhydride:

$$\overset{15}{R(OH)O_2};\quad \overset{16}{RHO_2};$$

$$\overset{17}{R(OH)O]''};\quad \overset{18}{RHO]''};$$

$$\overset{19}{R(OH)]^{IV}};\quad \overset{20}{RH]^{IV}}.$$

Diese Zusammenstellung der bekannten mit den im freien Zustande unbekannten Formen gewährt die Überzeugung, dafs die Anwendung der Lehre von der konstanten Wertigkeit auf die fünfwertigen Elemente ebenso gerechtfertigt ist, wie in bezug auf den Kohlenstoff. Vf. bespricht eingehend die Anwendung dieser Formen auf die Verbb. des Stickstoffs und Phosphors. Wie bei dem Kohlenstoff, so wird auch bei dem Stickstoff und Phosphor die gröfste Anzahl von beständigen Formen unter den Anhydriden getroffen: z. B. Salpetersäure $N(OH)O_2$ (15. Form), salpetrige Säure $N(OH)O$ (17. Form), o-Phosphorsäure H_3PO_4 (7. Form). — Auch im Lichtbrechungsvermögen in den verschiedensten Verbindungsformen zeigt der Stickstoff mit dem Kohlenstoff Analogie.

Für die sechste Gruppe des periodischen Systems der Elemente:

a. Grundformen:

$$\overset{1}{R(OH)_6};\ \overset{2}{RH(OH)_5};\ \overset{3}{RH_2(OH)_4};\ \overset{4}{RH_3(OH)_3};\ \overset{5}{RH_4(OH)_2};\ \overset{6}{RH_5(OH)};\ \overset{7}{RH_6}.$$

b. Erste Anhydride:

$$\overset{8}{R(OH)_4O};\ \overset{9}{RH(OH)_3O};\ \overset{10}{RH_2(OH)_2O};\ \overset{11}{RH_3(OH)O};\ \overset{12}{RH_4O};$$
$$\overset{13}{R(OH)_4]''};\ \overset{14}{RH(OH)_3]''};\ \overset{15}{RH_2(OH)_2]''};\ \overset{16}{RH_3(OH)]''};\ \overset{17}{RH_4]''}.$$

c. Zweite Anhydride:

$$\overset{18}{R(OH)_2O_2};\ \overset{19}{RH(OH)O_2};\ \overset{20}{RH_2O_2};$$
$$\overset{21}{R(OH)_2O]''};\ \overset{22}{RH(OH)O]''};\ \overset{23}{RH_2O]''};$$
$$\overset{24}{R(OH)_2]^{IV}};\ \overset{25}{RH(OH)]^{IV}};\ \overset{26}{RH_2]^{IV}}.$$

d. Dritte Anhydride:

$$RO_3;\ RO_2]'';\ RO]^{IV}.$$

Hier behandelt Vf. die Verbb. des Schwefels in eingehender Weise. Z. B. dritte Anhydride: SO_3, SO_2; zweite Anhydride: H_2SO_4; H_2S etc. Auch hier ist die Atomrefraktion desto geringer, je gröfser die Anzahl der gesättigten Affinitäten des Schwefels ist. Die Annahme der gewöhnlichen Wasserstoffverb. RH_2 als ungesättigtes Anhydrid der Grundform erklärt u. a. die Fähigkeit der Schwefelmetalle zur Bildung von Hydraten und Doppelverbb.

Formen der siebenten Gruppe des periodischen Systems der Elemente:

a. Grundformen:

$$\overset{1}{R(OH)_7};\ \overset{2}{RH(OH)_6};\ \overset{3}{RH_2(OH)_5};\ \overset{4}{RH_3(OH)_4};\ \overset{5}{RH_4(OH)_3};$$
$$\overset{6}{RH_5(OH)_2};\ \overset{7}{RH_6(OH)};\ \overset{8}{RH_7}.$$

b. Erste Anhydride:

$$\overset{9}{R(OH)_5O};\ \overset{10}{RH(OH)_4O};\ \overset{11}{RH_2(OH)_3O};\ \overset{12}{RH_3(OH)_2O};\ \overset{13}{RH_4(OH)O};\ \overset{14}{RH_5O};$$
$$\overset{15}{R(OH)_5]''};\ \overset{16}{RH(OH)_4]''};\ \overset{17}{RH_2(OH)_3]''};\ \overset{18}{RH_3(OH)_2]''};\ \overset{19}{RH_4(OH)]''};\ \overset{20}{RH_5]''}.$$

c. Zweite Anhydride:

$$\overset{21}{R(OH)_3O_2};\ \overset{22}{RH(OH)_2O_2};\ \overset{23}{RH_2(OH)O_2};\ \overset{24}{RH_3O_2};$$
$$\overset{25}{R(OH)_3O]''};\ \overset{26}{RH(OH)_2O]''};\ \overset{27}{RH_2(OH)O]''};\ \overset{28}{RH_3O};$$
$$\overset{29}{R(OH)_3]^{IV}};\ \overset{30}{RH(OH)_2]^{IV}};\ \overset{31}{RH_2OH]^{IV}};\ \overset{32}{RH_3]^{IV}}.$$

d. Dritte Anhydride:

$$\overset{33}{R(OH)O_2};\quad \overset{34}{RHO_2};$$

$$\overset{35}{R(OH)O_2]''};\quad \overset{36}{RHO_2]''};$$

$$\overset{37}{R(OH)O]^{IV}};\quad \overset{38}{RHO]^{IV}};$$

$$\overset{39}{R(OH)]^{VI}};\quad \overset{40}{RH]^{VI}}.$$

Als stabilste Formen erscheinen auch hier die äufsersten, d. h. jene, welche den dritten Anhydriden entsprechen. Es bilden z. B. die Formen 33, 35 u. 37 die Typen der wasserfreien Salze der Überchlorsäure, Chlorsäure, chlorigen Säure, ferner die Form 40 den Typus der Halogenwasserstoffsäuren. — Hinsichtlich der stabilen Formen der Sauerstoff- u. Wasserstoffverbb. obiger Gruppen zeigt es sich, dafs dieselben zu den Grundformen in dem gleichen Verhältnis stehen, d. h. sie erscheinen beide als Anhydride ein und derselben u. dabei stetig zunehmenden Ordnung; die stabilen Formen der 5. Gruppe sind erste Anhydride, die der 6. Gruppe zweite Anhydride u. die der 7. Gruppe dritte Anhydride. — Der Zusammenhang zwischen der Wertigkeit der Sauerstoff- u. Wasserstoffverbb. der Elemente besteht darin, dafs die Anzahl der Wassermoleküle, die sich bei der Bildung der stabilen Wasserstoffverbb. aus den Grundformen ausscheiden, der Zunahme der Sauerstoffwertigkeit der Gruppe über 4 gleichkommt. In Übereinstimmung hiermit besitzen z. B. in der Halogengruppe sowohl die Sauerstoff- als auch die Wasserstoffformen die gleiche Fähigkeit zur Addition von W. oder von äquivalenten Verbb. — Von der Überjodsäure HJO_4 giebt es nach Blomstrand die Salze: KJO_4, $Na_2H_3JO_6$ u. Ag_5JO_6, so dafs die Form der dritten Anhydride $R(OH)O_2$ dem Salze des energischsten Metalles und die Form des ersten Anhydrids dem Salze des schwächeren Metalls entspricht. — Die Halogenwasserstoffe sind als Verbb. mit sechs freien Affinitäten anzusehen, welche die Addition von H_2O, $2H_2O$ u. $3H_2O$ ermöglichen. Wasserfreier, flüssiger Chlorwasserstoff zeigt die Eigenschaften der Anhydride. Magnesium, Zink, Zinn, Kadmium scheiden mit demselben keinen Wasserstoff aus; Kalk, mit flüssigem, wasserfreiem HCl durchtränkt, färbt rotes Lackmuspapier blau; aufserdem ist flüssiger, wasserfreier Chlorwasserstoff Nichtleiter des elektrischen Stromes. Von Hydraten der Halogenwasserstoffsäuren sind dagegen schon beschrieben: $HCl.2H_2O$ (F. —18°, Puchot); $HBr.2H_2O$ (F. —11°, Berthelot); $HBr.H_2O$ (Rozeboom). — Vf. erwähnt ferner Hydratsalze: z. B. a. Typus $R_nM^n.3_nH_2O$: $LiJ.3H_2O$; b. $R_nM^n.2nH_2O$: $Na(Cl,Br,J).2H_2O$; c. $R_nM^n.nH_2O$: $SnCl_4.4H_2O$; ferner Verbb. entstanden durch die Fähigkeit des Ammoniaks, Krystallwasser zu ersetzen; z. B. $Zn(Cl_2,Br_2).2NH_3$; ferner Substitutionsfälle von W. durch Salze: z. B. Apatit $CaCl_2.3Ca_3(PO_4)_2$ etc. etc. — Eine gleiche Untersuchungsreihe führt zum Schlufs, dafs die Fluorverbb. ihren Formen nach mit den übrigen Halogenverbb. identisch sind, und ist demnach die Siebenwertigkeit des Fluors bewiesen. Die allgemeine Formel der Halogenverbb. ist dann:

$$R_mM^m + nRM' + (m - n)(kH_2O),$$

wo m = die höchste Wertigkeit des mit dem Halogen verbundenen Atoms; n = m oder k = o bei den wasserfreien Doppelhaloidsalzen; m — n = Gehalt an W.; n = o bei den einfachen Hydratsalzen; sodann K = 3, 2, 1 oder 0. — Die Bindung der Mol. der Halogenverbb. ist z. B. in den sauren Salzen $k-R\equiv R-H$. — In weiterer Folge ergiebt sich aus der Siebenwertigkeit der Cyangruppe: $\equiv C-N\equiv$ die Ähnlichkeit der Cyanverbb. mit den Halogenverbb. — Die Siebenwertigkeit des Fluors entspricht auch vollkommen der Stellung dieses Elementes im periodischen Systeme, u. kann man nach letzterem Kriterium den Sauerstoff in seinen Wasserstoffderivaten als sechswertig ansehen. Letzteres Element würde dann aufser den zwei scharf aus-

geprägten Affinitäten noch vier unvergleichlich schwächere besitzen, die bei der Bildung wenig beständiger Verbb. (Hydrate im krystallinischen Zustande u. in Lsgg.) zum Ausdruck kommen. — Schliefslich erwähnt Vf. noch die 8. Gruppe mit 54 Formen (Grundformen und vier Reihen von Anhydridformen), von welchen die stabilen Formen in die Reihe der vierten Anhydride: RO_4, RO_3, RO_2, RO gehören. — (Jpr. [2.] **46**. 57—85. 26/7. Kasan. Chem. Lab. von Prof. F. Flawitzky.) Wachter.

Anorganische Chemie.

A. Leduc, *Atomgewicht des Sauerstoffs*. Vf. bestimmte das Gewicht von reinem, elektrolytisch dargestelltem Knallgas und verglich damit das Gewicht des gleichen Volums Luft. Das D. des Knallgases ergab sich hieraus zu 0,414 23. Bezeichnet man mit x das prozentische Verhältnis des Wasserstoffs des Gemenges in Volumen, so hat man die Gleichung

$$x.0{,}06947 \times (100 - x)\,1{,}10503 = 100\,.\,0{,}41423,$$

woraus x = 66,708. Das Verhältnis der Volume des Wasserstoffs und des Sauerstoffs ist also bei 0° gleich 2,0037, und das atomistische Volum des Sauerstoffs (bezogen auf Wasserstoff H = 2 Vol.) ist 1,9963. Um die Zus. des W. nach Gewichten zu finden, mufs man das Verhältnis $\frac{33{,}292.1{,}10503}{66{,}708.0{,}06947}$ berechnen, was 15,877 ergiebt. In einer früheren Mitteilung hat Vf. gezeigt, dafs dasselbe Atomgewicht, aus der Synthese des W. abgeleitet, 15,882 beträgt. Als Mittel beider Zahlen kann man 15,88 annehmen. Das Molekulargewicht des Wasserdampfes ist demnach 17,88, sein D. würde im Vergleich mit Wasserstoff = 0,6212 sein $\left(\frac{17{,}88.0{,}06947}{2}\right)$. Es ist aber besser, vom D. des O auszugehen, dessen Kompressibilität kaum gröfser als die der Luft ist. Man erhält alsdann $\frac{1{,}10503.17{,}88}{2.15{,}88} = 0{,}6221$. (Cr. **115**. 311—13. [8.*/8.].

Sachsse.

C. Meineke, *Über die Bereitung von reinem Jod*. Aus den Unterss. von Stas über die Synthese des AgJ geht hervor, dafs die gewichts- oder mafsanalytische Bestimmung des J als AgJ sehr schwierig ist, und dafs die Bestimmung des PdJ_2 noch mehr Anlafs zu Bedenken giebt. Vf. hat unter Zuhilfenahme der von ihm u. Ripper (**92**. II. 193. 194) jüngst angegebenen Noniusbüretten die jodometrische Bestimmung des J versucht u. ist dabei zu vorzüglichen Resultaten gelangt, zumal wenn er einen Überschufs der reduzierenden Titerlsg., der sich jedoch nur innerhalb sehr kleiner Grenzen bewegen darf, durch $^1/_{100}$-Normal-J-Lsg. zurückmafs. Das reine J, das dieses Verf. voraussetzt, stellte Vf. nach zwei Methoden dar: 1. nach Stas: Fällung einer mit J gesättigten kons. KJ-Lsg. durch W.; 2. durch Oxydation von J durch HJO_3 gemäfs der Gleichung:

$$KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 6J + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

1. Stas nahm bei seinem Verf. nur auf die Verunreinigung des J durch Cl u. Br, nicht aber auf eine solche durch CN Rücksicht. Da auch in saurer Lsg. JCN durch KJ in KCN übergeführt wird, und KCN in W. leichter l. als JCN ist, so setzt Vf. dem Fällungswasser HCl oder H_2SO_4 hinzu, befolgt im übrigen jedoch fast ganz genau die Stas'sche Vorschrift. Stas sah als reines J nur die mittlere Fällungsfraktion an, Vf. zeigt jedoch, dafs durch Fällung des gesamten J ein Präparat erhalten wird, in welchem noch in der 2. %-Dezimale fremde Stoffe nicht oder nicht mit Sicherheit erkennbar sind, selbst wenn das angewandte Roh-J erheblich unrein war. Das so bereitete J ergab: 99,978% J. — 2. Zur Darst. von reinem J nach

dem Verf. Vfs. durch Oxydation von J durch HJO_3 gofs Vf. in eine Lsg. von 25 g mehrfach umkryst. KJO_3 und von 25 g reinsten Handels-KJ verd. H_2SO_4 ein, so lange noch ein Nd. entstand. Das J schied sich in schweren Flocken aus, die sich schnell zu Boden setzen und durch Dekantieren mit W. bis zum Ausbleiben der SO_3-Rk. ausgewaschen wurden. Das J wurde auf porösen Thontellern über H_2SO_4 getrocknet und nach 8 Tagen je zweimal mit und ohne BaO mit den Schutzmafsregeln gegen W.-Aufnahme sublimiert. — Das auf diese Weise dargestellte J erwies sich als gleichwertig mit dem Normal-J von Stas, das auf diese Weise bequemer und, da sie keine J-haltigen Nebenprodd. giebt, ökonomischer bereitet wird. Das so bereite J ergab beim Titrieren: 99,995; 100,013; 99,988; 99,889% J.

Unterss. über eine Beeinflussung der Reinheit des Jodes durch Br-, Cl- u. CN-Verbb. u. andere fremde Körper ergaben, dafs auch unter den ungünstigsten Bedingungen reines J erhalten wird, wenn man J mittels H_2SO_4 oder HCl durch Umsetzung von HJO_3 und KJ frei macht, mit W. auswäscht und, wie früher beschrieben wurde, trocknet und sublimiert. As-, Sb-, Sn-Verbb., $KMnO_4$ waren ohne störenden Einfluſs. — Zur *Aufarbeitung von KJ enthaltenden Lsgg.* kann man zur Oxydation des KJ anstatt HJO_3 auch $HBrO_3$, H_2CrO_4, H_2MnO_4, $HMnO_4$, kurz alle in Lsgg. leicht reduzierbaren Säuren verwenden. Vf. verwendet Mineralsäuren und so viel $KMnO_4$, bis sich braune Flocken von MnO_2 abscheiden. Das MnO_2 wird beim Dekantieren von den schweren J-Flocken abgeschlämmt. Das gewaschene J wird auf ein Schleicher u. Schüll'sches gehärtetes Filter Nr. 575 gebracht, getrocknet u. sublimiert. Das so bereitete J war rein (100,028% J). KJ-Lsgg., Titrationen von JCN entstammend, lieferten auf Zusatz von $KMnO_4$ u. HCl ein Präparat mit 99,999% J. — *Reinigung unreinen J durch Sublimation mit KJ.* Cl- u. Br-haltiges J liefert beim Sublimieren in geschlossenen Gefäfsen erst Dämpfe von BrJ u. ClJ, welche sich zu Tropfen verdichten. Erst wenn der Cl- u. Br-Gehalt nach öfterem Wechseln des Uhrglases auf ca. 0,5% gesunken ist, erhält man ein festes Sublimat, das indes durch öfteres Resublimieren nicht frei von Cl u. Br gewonnen wird. ClJ- u. BrJ-Dämpfe besitzen eine gröfsere Tension als die J-Dämpfe. Bei Ggw. von Luft (wie bei der J-Darst. im Grofsen) erfolgt dagegen die Verdichtung der Stoffe gemäfs ihrer Flüchtigkeit wie folgt: J (u. W.), BrJ u. ClJ, JCN. Diese Beobachtungen erklären die Erscheinung, dafs reines, in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrtes J die Schlifflächen sehr bald braun färbt, unreines J dagegen, das selbst weniger als 0,1 Cl u. Br enthält, die Schlifflächen nicht anfärbt. Reines J, auf eine Porzellanplatte gelegt, färbt die Umgebung schnell braun, schwach verunreinigtes J dagegen gar nicht oder doch nur sehr wenig. Dieses Verhalten kann zur vorläufigen Reinheitsprüfung von J verwendet werden. — Durch Sublimation von J bei Ggw. von KJ wird zunächst JCN nicht entfernt, das Prod. ist ferner W.-haltig, wenn das KJ nicht scharf getrocknet war, und enthält endlich leicht KJ. Das so erhaltene J ist stets durch Umsublimieren ohne Zuschlag zu reinigen. Aus Cl- u. Br-haltigem J läfst sich durch Sublimation mit KJ also ein reines J darst., wenn man das Prod. ein- oder mehrmals durch Umsublimieren ohne Zuschlag reinigt. — Schliefslich prüfte Vf. auch noch das Mussets'sche Verf. der *Reinigung von unreinem J durch Schmelzen in einer hochsiedenden Flüssigkeit* (konz. KJ-Lsg.). Vf. modifizierte dieses Verf. dahin, dafs als hochsd. Fl. $CaCl_2$ angewendet und nur so viel KJ hinzugefügt wird, dafs die Lsg. mäfsig stark braun gefärbt wird, und ferner dahin, dafs zur Überführung des JCN in KCN die hochsd. Fl. angesäuert wird. Die $CaCl_2$-Lsg. war 27%ig. (wasserfreies $CaCl_2$) und vom K. 114°. JCN wird nach diesem Verf. völlig entfernt, BrJ u. ClJ dagegen weniger vollständig, immerhin jedoch so weit, dafs zu ihrer Entfernung eine einmalige Sublimation mit KJ u. BaO und eine darauffolgende Umsublimation ohne Zuschlag genügt. (ChZ. **16**. 1219—20. 1230—33. Wiesbaden. Schmitt's Labor.) Hefelmann.

C. Lefèvre, *Krystallisierte Arseniate.* (An. [6.] **27**. 5—62. — C. **89**. II. 20; **90**. I. 667; II. 329.) ARENDT.

Leonardo Pratesi, *Übersättigte Lösungen von Kohlensäure.* Vf. hat das Mineralwasser von Contursi (Salerno) untersucht und in demselben mehr freie Kohlensäure gefunden als nach den bekannten Löslichkeitsgesetzen vorhanden sein durfte. Es schien somit eine wahre Übersättigung vorhanden zu sein. Eine solche tritt, wie weitere Verss. zeigten, in allen Fällen ein, wo ein W. bei höherem Drucke mit CO_2 gesättigt und dann bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird. Ein solches W. hat dann mehr CO_2, als es nach dem Absorptionskoeffizienten enthalten dürfte. (Gz. **22**. 493—98. 7/7.) SACHSSE.

W. Ramsay und **Emily Aston**, *Atomgewicht des Bors.* Für die Atomgewichtsbestimmung des Bors wurde der Wasserverlust festgestellt, den krystallisierter Borax beim Erhitzen auf 350° erleidet. Als Mittel aus 7 Versuchen wurde der Wert 10,921 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,010 erhalten. Mehr Wert legen die Vff. auf eine andere Bestimmungsart, bei welcher gewogene Mengen von geschmolzenem Borax mit HCl und Methylalkohol der Destillation unterworfen wurden, bis kein Bor mehr überging, und Wägung des Chlornatriums im Destillationsrückstande. Fünf Versuche ergaben als Mittelwert 10,952 $\pm$ 0,010. Da bei diesen Versuchen das Glas des Destillationskolbens etwas angegriffen worden war, wurde eine neue Versuchsreihe angestellt, in welcher schwerschmelzbares Glas für die Destillationsgefäße benutzt wurde. Aus dem Gewicht des Chlornatriums ergab sich das Atomgewicht des Bors im Mittel von 5 Versuchen zu 10,966 $\pm$ 0,005; aus dem Gewicht des Chlorsilbers, welches durch Fällung des Chlors des Chlornatriums mittels Silbernitrat erhalten worden war, berechnete sich das Atomgewicht des Bors zu 11,052 $\pm$ 0,010. Die Vff. halten den Wert 10,966 für den wahrscheinlichsten. Den Berechnungen lagen die Atomgewichte H = 1,008, O = 16, Cl = 35,45 und Ag = 107,92 zu Grunde. (Britisch Association, Edinburgh Meeting 1892. Sektion B; ChN. **66**. 92—93. 19/8.) BODLÄNDER.

J. L. Hoskyns Abrahall, *Das Atomgewicht des Bors.* (JCh. **61**. 650—66. August. — C. **92**. I. 880.) BODLÄNDER.

E. Cramer, *Über die Flüchtigkeit der Kieselsäure.* MARCET, STROMEIER und CLARKE gelang es, SiO_2 im Knallgasgebläse zu verflüssigen, u. H. DAVY schmolz SiO_2 mittels seiner starken Batterie. Eine Verflüchtigung der SiO_2 wurde dabei nicht mit Sicherheit beobachtet. DEVILLE brachte späterhin Quarzpartikelchen bei der von ihm als Blauglut bezeichneten Hitze zum Schm., aber nicht zum Zusammenfließen. Auf die Flüchtigkeit der SiO_2 deuteten indes Effloreszenzen reiner SiO_2 in Hochöfen hin, die mehrfach beobachtet wurden. JEFFREY gelang es, diese rätselhafte Erscheinung zu erklären, indem er zeigte, daß sich SiO_2 mit Wasserdämpfen bei Hochofentemperatur, also bei einer weit geringeren Hitze, als es die des Sauerstoffgebläses ist, verflüchtigen lasse. Im Hochofen ist bekanntlich Wasserdampf, der aus den Erzen und Brennstoffen stammt, stets reichlich vorhanden. Durch die JEFFREY'sche Beobachtung wurde zugleich die geologische Hypothese einer ausschließlichen Bildung der Quarzkrystalle auf Gängen von granitischen und pyroxenischen Felsarten hinfällig. Verdunsten Körper in fremder, besonders aus wechselnder Atmosphäre leichter als in ihrer eigenen, so verdampfen doch selbst strengflüssige Substanzen im luftleeren Raum ohne Unterstützung fremder Atmosphären. Nach RUD. WEBER verdampft z. B. Pt in dem Vakuum der elektrischen Glühlampen, wenn die Stromspannung unangemessen gesteigert wird, und beschlägt das Innere der Birne mit grauem Metallhauch. — Vf. prüfte die SiO_2 auf ihre Flüchtigkeit bei ganz besonders hohen Temperaturen und in möglichst geschlossenen Tiegeln. Verwendet wurde ein mit Magnesit ausgefütterter DEVILLE'scher Ofen von 12 cm Durchmesser, der unten

mit Luftdüsen versehen und mit Retortengraphitstücken geheizt wurde. Während 2 Stdn. wurde bei Verfeuerung von 4 kg Graphit eine Hitze erzeugt, bei der Pt kochte und verdampfte. Die Schmelzprobe befand sich in einem Kohlentiegel mit Deckel, der in einem gröfseren MgO-Tiegel stand, der Zwischenraum war mit MgO ausgefüllt. Bei Verwendung von 4 kg Graphit verlor ein Quarzstück von 2,652 g 41,05% nach vorgängigem Schm. u. augenfälliger Verkleinerung der M. Ein Stück Bergkrystall von 4,517 g verlor beim ersten Glühen 39,4%, nach dem zweiten Glühen und schnellen Abkühlen zeigte es ein glattes, porzellanartiges Aussehen und wog nur noch 2,051 g, nach dem dritten Glühen und langsamen Erkalten war es wasserklar und wog 1,980 g, und nach dem vierten Glühen endlich verschwand es vollkommen. — Bei einer weit über Gufseisenschmelzhitze liegenden Temperatur (entspr. dem SEGER'schen Normalkegel Nr. 26) trat bei Ausschluſs von Wasserdampf eine Verflüchtigung der SiO_2 nicht ein. — Die Verss. Vfs. erbringen somit den klaren Beweis, daſs SiO_2 selbst in geschlossenen, nur geringen Luftwechsel zulassenden Tiegeln bei der höchsten im Ofen erreichbaren Hitze vollkommen flüchtig ist. (ZAng. 1892. 484—86. Berlin. Lab. v. H. SEGER u. E. CRAMER.) HEFELMANN.

G. Carrara, *Molekulargewicht und Brechungsvermögen des Wasserstoffsuperoxyds.* Das Molekulargewicht, nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, entspricht der Formel H_2O_2 und nicht H_4O_4 (TAMMANN, **89**. II. 1041). Das spez. Brechungsvermögen des Wasserstoffsuperoxyds wurde aus dem seiner Lsg. nach der bekannten Gleichung:

$$R = R' \frac{100}{p} - R'' \frac{100-p}{p}$$

abgeleitet, in welcher R die spezifische Refraktion der gel. Substanz (in Bezug auf die Formel n oder n^2) R' die der Lsg. und R'' die des Lösungsmittels ist, während p den Prozentgehalt an gel. Substanz bedeutet. Nimmt Vf. hauptsächlich die mit den konzentrierteren Lsgg. erhaltenen Daten in Betracht, so berechnen sich aus denselben die folgenden mittleren Werte:

$$P \frac{\mu_{Ha}-1}{d} = 9{,}42. \quad P \frac{\mu^2_{Ha}-1}{(\mu^2_{Ha}+2)d} = 5{,}70. \quad P \frac{\mu_{H\gamma}-\mu_{Ha}}{d} = 0{,}00747.$$

Zieht man von dem Wert der Formel n den des W. ab (5,96 nach BRÜHL), so erhält man die Zahl 3,46, die hinreichend genau mit der atomistischen Brechung des sog. Aldehydsauerstoffs übereinstimmt. Zieht man von 5,70 der Formel n^2 3,69 (das molekulare Brechungsvermögen des W.) ab, so erhält man 2,01, eine Zahl, die zwischen 1,58 (alkoh. Sauerstoff) und 2,34 (Aldehydsauerstoff) liegt. Beide Formeln scheinen also nicht zu denselben Resultaten zu führen, wie übrigens auch bei dem W. der Fall ist. Bei dem W. ist der nach der Formel n berechnete Wert der molekularen Brechung 5,40, während der experimentell gefundene Wert 5,96 ist. Für Wasserstoffsuperoxyd ist der berechnete Wert 8,2 und der gefundene 9,42.

Ebenso für W. wie für Wasserstoffsuperoxyd hat man vollkommene Übereinstimmung für die Formel n, wenn man den Wert des Aldehydsauerstoffs statt des alkoh. Sauerstoffs in die Rechnung einführt. Es ist das molekulare Brechungsvermögen von:

Wasser		Wasserstoffsuperoxyd	
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
6,00	5,96	9,40	9,42

Für die Formel n^2 fällt das molekulare Brechungsvermögen des W. mit dem berechneten Werte zusammen, wenn man die atomistische Brechung des sog. alkoh. Sauerstoffs annimmt, während für Wasserstoffsuperoxyd die Übereinstimmung nicht

so befriedigend ist, obwohl immer noch besser, als wenn man den Aldehydsauerstoff in die Rechnung einführt (berechnet 6,76). Es ist das molekulare Brechungsvermögen von:

Wasser		Wasserstoffsuperoxyd	
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
3,66	3,69	5,24	5,70.

Aus dem Angeführten kann man schliefsen, dafs sich Wasserstoffsuperoxyd optisch wie die Summe von W. und Sauerstoff verhält.

Die spezifische Dispersion des Wasserstoffsuperoxyds $\frac{\mu_{H\gamma}-\mu_{H\alpha}}{d} = 0{,}007\,47$ ist kleiner, als die des W. (0,009 29). Aus diesen Daten berechnet sich die atomistische Dispersion des Sauerstoffs zu 0,0867. GLADSTONE hat $\frac{\mu_H-\mu_A}{d} = 0{,}18$ für die atomistische Dispersion des Aldehydsauerstoffs u. 0,10 für die des alkoh. Sauerstoffs gefunden. (RAL. [5.] 1. II. 19—24. [3/7.*].) SACHSSE.

Angelo Angeli und **Giovanni Boeris**, *Einfluſs der elektrolytischen Dissociation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässeriger Lösung.* Verd. Lagg. des Nitrits können bekanntlich bis zu einem gewissen Grade konzentriert werden, ohne dafs Zers. erfolgt. Diese Thatsache legt den Gedanken nahe, dafs die Zers. des Nitrits in N u. H_2O durch die elektrolytische Dissociation verhindert werden könne, die das Salz ohne Zweifel in wss. Lg. erfährt. Man kann vermuten, dafs H_4N und NO_2 nur reagieren, wenn beide im Salzzustande verbunden sind, und dafs die beiden Ionen $\overset{+}{N}H_4$ und $\overset{-}{N}O_2$, vielleicht infolge ihrer elektrischen Ladung, nicht aufeinander reagieren können. Um diese Anschauung zu prüfen, haben Vff. einige Verss. angestellt. Aus den Unterss. von NERNST, NOYES und anderen kann man nämlich schliefsen, dafs Zusatz eines anderen Nitrits oder eines Ammoniaksalzes zu einer Ammoniumnitritlsg., die mit diesem ein Ion gemeinsam haben, den Grad der Dissociation des Ammoniumnitrits vermindern. Der Zusatz von Chlorammonium oder Na-Nitrit zu einer verd. Lsg. von Ammoniumnitrit mufs also dann den Effekt einer Konzentrationsvermehrung haben und die Menge des entwickelten N steigern. Andere Salze dürfen dagegen auf die Geschwindigkeit der Zers. keinen Einfluſs haben. Vff. zeigen nun, dafs in der That auf Zusatz von Chlorammonium u. von Na-Nitrit zu einer verd. Ammoniumnitritlsg. die N-Entwickelung gesteigert wird, während andere Salze denselben Erfolg haben wie W. (RAL. [5.] 1. II. 70—71. [17/7.*].) SACHSSE.

H. L. Wheeler und **S. L. Penfield**, *Über einige Alkalijodate, nebst krystallographischen Notizen.* Es werden die folgenden neu dargestellten Verss. beschrieben: $RbJO_3$, $RbJO_3.HJO_3$, $RbJO_3.2HJO_3$, $RbCl.HJO_3$, $3RbCl.2HJO_3$, $CsJO_3$, $2CsJO_3.J_2O_5$, $2CsJO_3.J_2O_5.2HJO_3$ und $CsCl.HJO_3$. *Normales Rubidiumjodat*, $RbJO_3$ entsteht durch Einw. von 1 Mol. J_2O_5 auf 1 Mol. Rb_2CO_3 in wss. Lsg. Bei 23° l. 100 Teile W., 2,1 Teil des Salzes. Das Salz wurde als sandiger Nd. oder in krystallinischen Krusten erhalten. Es bildet sich auch bei Krystallisation der Lagg. der sauren Jodate des Rubidiums. Das *saure Rubidiumjodat*, $RbJO_3.HJO_3$, entsteht durch Mischung warmer Lagg. von 1 Mol. J_2O_5 und 2 Mol. RbCl als schweres, krystallinisches Pulver; in W. ist es wl. und wird dabei zersetzt. Das *doppeltsaure Rubidiumjodat*, $RbJO_3.2HJO_3$, erhält man, wenn man 5 g $RbJO_3$ in 50 ccm W. in der Wärme l., dann eine Lag. von 13 g J_2O_5 in 50 ccm W. zufügt, die Mischung bis zur Hälfte ihres Volums eindampft und erkalten läfst. Bei 100° verliert die Verb. kein W. Der Körper entsteht auch, wenn man 10 ccm HCl, D. 1,1 zu einer Lag. von 5 g $RbJO_3$ in 20 ccm W. zufügt. Die Verb. $RbCl.HJO_3$ erhält man, wenn man eine gesättigte Lag. von

$RbCl.Cl_2J$ einige Stunden stehen läfst; es bilden sich auf den Tafeln der Verb. $RbCl.Cl_2J$ grofse farblose Säulen der Verb. $RbCl.HJO_3$; dieselben krystallisieren monoklin; a : b : c = 0,9830 : 1 : 0,7577, β 87° 56′. Trägt man eine konz. wss. Lsg. von Rubidiumhydrat in eine konz. wss. Lsg. von JCl_3 ein, so erhält man dieselben Krystalle; vorher biden sich aber dünne Nadeln der Verb. $3RbCl.2HJO_3$. Dieselbe wird auch erhalten, wenn man eine konz. Lsg. von Rubidiumcarbonat in eine h. Lsg. von $RbCl.Cl_2J$ einträgt.

Das *normale Cäsiumjodat* entsteht, wenn man eine mäfsig konz. Lsg. von Jodsäure in einen Überschufs einer konz. Lsg. von Cäsiumcarbonat einträgt. Nach dem Erhitzen der Lsg. scheidet sich beim Abkühlen das Salz in einer anscheinend aus kleinen Würfeln bestehenden M. aus. Bei 24° l. 100 Teile W. 2,6 Teile des Salzes. Auch beim Vermischen von mäfsig konz. Lsgg. von Cäsiumhydrat oder Carbonat mit einer konz. Lsg. von Jodtrichlorid erhält man das Salz an Stelle der erwarteten Verb. $3RbCl.2HJO_3$. Mischt man eine mäfsig verd. wss. Lsg. von zwei Molekülen CsCl mit einer Lsg. von J_2O_5, so erhält man nach Erwärmung und Abkühlung der Lsg. einen sandigen Nd. der Zus. $2CsJO_3.J_2O_5$. Beim Auflösen in W. zers. sich diese Verb. nicht; sie ist bei 21° in 40 Teilen W. l. und krystallisiert aus der Lsg. wieder aus. Dieselbe Verb. bildet sich auch neben den Krystallen von $CsCl.Cl_2J$ bei Darst. der letzteren Verb. in Abwesenheit von HCl, ferner beim Vermischen von Lsgg. des normalen Jodats mit HCl und bei Abkühlung der h. Lsgg. der Verbb. $2CsJO_3.J_2O_5.2HJO_3$ u. $CsCl.HJO_3$. Der erstgenannte Körper $2CsJO_3.J_2O_5.2HJO_3$, entsteht durch Zufügung von 5 g der Verb. $2CsJO_3.J_2O_5$ zu einer sd. Lsg. von 25 g J_2O_5 in so viel W., dafs eine sirupöse Fl. gebildet wird. Die Verb. fällt bei Zufügung von W. aus. Wenn man bei der Darst. der Verb. $2CsJO_3.J_2O_5$ zu wenig Cäsiumcarbonat zu einer h. gesättigten Lsg. von $CsCl.JCl_3$ zufügt, so erhält man die Verb. $CsCl.HJO_3$ in flachen, farblosen Säulen; dieselben sind monoklin mit dem Axenverhältnis a : b : c = 0,9965 : 1 : 0,7698, β 89° 53,5°. Die Krystalle haben einen anderen Habitus als die der Verb. $RbCl.HJO_3$, sind ihr aber nach dem Axenverhältnis isomorph. Die Verb. $KCl.KJO_3.HJO_3$ wurde aus einer Lsg. von $KCl.Cl_2J$ u. Kaliumhydrat oder Carbonat erhalten u. ist identisch mit der von Serullas, Rammelsberg, Millon u. Marignac untersuchten Verb., welche auch bei Behandlung von KJO_3 mit HCl entsteht. (Sil. **46**. 123—33. Sheffield Scientific School. August. [April.].) Bodländer.

Paul de Mondesir, *Existenz einer noch unbekannten sauren Mineralsubstanz in den Erden.* Vf. hat schon mehrfach auf die Existenz einer nicht unbeträchtlichen Menge Kalk in den Erden hingewiesen, der weder als Carbonat, noch in anderer bekannter mineralischer Verb. vorhanden ist. Er stellt nunmehr Betrachtungen über diese unbekannte Form der Ca-Verb. an und kommt zu dem Schlusse, dafs die betreffende saure Substanz wahrscheinlich ein Silikat „in thoniger Form" sein mufs. Die gegenwärtige Mitteilung hat den Zweck, des Vfs. Priorität zu wahren, da die genauere Bestimmung, wenn überhaupt möglich, jedenfalls lange Arbeit in Anspruch nehmen mufs. (Cr. **115**. 316—18. [8/8.*].) Sachsse.

Alfred H. Bucherer, *Über die Bildung von Schwefelaluminium.* Als Ausgangsmaterial für die fabrikmäfsige Darst. des Al dient zur Zeit Al_2O_3, das in einem geschm. Kryolithbade gel. und durch den elektrischen Strom zu Al reduziert wird. Vf. sucht nun nachzuweisen, dafs dieses Verf. höchst unökonomisch arbeite, und berechnet zu diesem Zwecke den zur Darst. von 1 kg Al nach Cowles theoretisch erforderlichen Aufwand an Energie und stellt diesem den praktisch verwandten zur Seite. Die Berechnung ergiebt, dafs nur $^1/_5$ der gesamten elektrischen Energie zu chemischer, d. h. elektrolytischer Arbeit verwandt werden, während $^4/_5$ in Form von Wärme verloren gehen. Unter der weiteren Annahme, dafs die elektrische Energie von einer durch Dampfkraft getriebenen Dynamomaschine geliefert wird, und dafs nur 7% der

potenziellen Energie der Kohle durchschnittlich in mechanische Energie übergeführt wird, sinkt der Nutzeffekt des elektrischen Verfs. noch erheblich weiter herab. Das alte, rein chemische Verf. zur Darst. von Al nach DEVILLE, das sich auf die Zers. von Na-Al-Chlorid durch Na gründet, ist schon jetzt wegen der Darst.-Kosten von $AlCl_3$ nicht mehr konkurrenzfähig und verspricht auch für die Zukunft keine Erfolge. Vf. ist es gelungen, Al_2S_3 zu elektrolysieren, u. er hofft dadurch der Lsg. der Frage auf rein chemischem Wege näher gerückt zu sein. — Al_2S_3 wurde bisher durch Überleiten von CS_2-Dämpfen über hellrot glühendes Al_2O_3 dargestellt:

$$Al_2O_3 + 3CS_2 = 3CO + Al_2S_3 + 3S.$$

Vf. beobachtete, daſs beim Überleiten von CS_2 über weiſsglühendes Al_2O_3 sich der Überschuſs des CS_2 fast vollständig in C und S zers., und daſs bei Weiſsglut die die Bildung von Al_2S_3 am energischsten vor sich ging. Die Vermutung, daſs bei Weiſsglut C und S auf Al_2O_3 unter Bildung von Al_2S_3 einw.:

$$Al_2O_3 + 3C + 3S = Al_2S_3 + 3CO,$$

bestätigte sich vollkommen. Al_2O_3 wurde in einer Thonretorte mit Holzkohlenpulver innigst gemischt und zur Weiſsglut erhitzt. In Zeitabschnitten von $^1/_2$ Stde. wurde nun immer so viel S eingeschoben, daſs dieser in geringem Überschuſs zugegen war. Die durch obige Gleichung ausgedrückte Rk. ist bei genügend lange fortgesetzter Operation eine vollständige, und ist die höchste bisher beobachte endothermische Rk.: eine Wärmeabsorption von ca. 180 500 W.-E. Bei Wiedergewinnung des überschüssigen Schwefels berechnen sich die Darst.-Kosten von Al_2S_3 für ein kg Al auf 0,15 M. Die Elektrolyse von geschm. Al_2S_3 läſst einen Ofen zu, bei dem die Wärmestrahlung viel geringer ist, als bei dem jetzigen Verf. Die Bildungswärme des Al_2O_3 beträgt nur $^1/_3$ von der des Al_2O_3, wodurch eine leichtere Reduktion des Al_2S_3 wahrscheinlich gemacht wird. Verss., Al_2S_3 auf rein chemischem Wege durch Fe zu entschwefeln, erwiesen sich vorläufig als unbrauchbar, da das Prod. stets S enthielt. (ZAng. 1892. 483—84. La Salle, Ills.) HEFELMANN.

Ed. Hjelt, *Die graue Modifikation des Zinns.* Diese Modifikation des Sn hat eine rötlich graue Farbe, D. 5,8 (D. des gewöhnlichen Sn 7,3) und ist bereits von FRITSCHE (**70**. 563) beim Zerfallen von Zinnblöcken während des kalten Winters 1867—1868 beobachtet worden. Seitdem ist auch diese Modifikation von anderen Forschern untersucht (SCHERTEL **79**. 467). Vf. hat durch Nachforschungen konstatiert, daſs das graue Zinn sehr häufig entsteht an Orgelpfeifen in ungeheizten Kirchen. In einem Falle waren nicht weniger als 25 Pfeifen zerstört worden. Auch hat das Zerfallen von Zinnblöcken stattgefunden und einmal ist die Desaggregation an einer zinnernen Röhre eines Kohlensäurewagens und an einer Theekanne beobachtet worden. Die Molekularveränderung zeigte sich zuerst als kleine, runde, graue Flecken, die sich nach und nach vergröſserten. Dieser Zerfall geht sehr langsam vor sich. Die Ursache der Molekularveränderung ist noch nicht bekannt. Es scheint, als ob das Metall an sich bisweilen — infolge zu heftigen Abkühlens beim Gieſsen oder anderer derartiger Umstände — eine besondere Neigung zur Desaggregation besäſse, die durch starke Kälte begünstigt wird. (ChZ. **16**. 1197—98. 17/8.) PROSKAUER.

H. L. Wells, H. L. Wheeler und **S. L. Penfield**, *Über die Chloraurate und Bromaurate von Cäsium und Rubidium, nebst deren Krystallographie.* Die Salze wurden dargestellt, um zu prüfen, ob sich zwischen ihnen und den Pentachloriden der Alkalimetalle krystallographische Beziehungen ergeben würden, die nach der Analogie z. B. der Formeln $CsCl.Cl_2J$ und $CsCl.Cl_2Au$ zu erwarten waren. Solche krystallographische Beziehungen traten aber nicht hervor. Folgende vier Salze sind isomorph und krystallisieren *monoklin* mit gleichem, prismatischem Habitus.

	a	: b :	c	β	Farbe
$CsAuCl_4$	1,1255	: 1 :	0,7228	71° 36′	goldgelb
$RbAuCl_4$	1,1954	: 1 :	0,7385	75° 32′	gelbrot
$CsAuBr_4$	1,1359	: 1 :	0,7411	70° 24,5′	schwarz, Pulver
$RbAuBr_4$	1,1951	: 1 :	0,7256	76° 53,5′	dunkelrot

Die beiden Cäsiumsalze sind einander sehr ähnlich und ebenso die beiden Rubidiumsalze; die Salze des Cäsiums sind von den Verbb. des Rubidiums mit demselben Halogen aber ziemlich stark verschieden. Die vier Salze entstehen leicht, wenn mäfsig konz. Lagg. der Komponenten gemischt werden. Unter bestimmten Bedingungen, bei Überschufs von Goldchlorid und Abwesenheit von freier Säure, bildet sich neben dem wasserfreien Cäsiumgolddoppelchlorid das goldgelbe Tafeln bildende Hydrat $2CsAuCl_4.H_2O$, welches rhombisch krystallisiert; a : b : c = 0,625 : 1 : 0,24. (Sil. **46**. 157—62. Sheffield Scientific School. August. [April.].) BODLÄNDER.

H. L. Wells, H. L. Wheeler und **S. L. Penfield**, *Über einige Doppelhaloide von Silber und Alkalimetallen nebst deren Krystallographie.* Bei dem Vers., einfache Doppelhaloide des Typus AgHl.MHl darzustellen, zeigte es sich, dafs leichter als diese solche der Formel AgHl.2MHl entstehen. Es wurden analysiert und gemessen die Salze 2CsCl.AgCl, 2RbJ.AgJ u. 2KJ.AgJ, von welchen die 2 erstgenannten neu sind. Um sie darzustellen, wurde eine sehr konz. h. Lsg. eines Alkalihaloids mit dem entsprechenden Silberhaloid gesättigt, filtriert und durch Abkühlung oder Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation gebracht. Bei zu gröfser Verdünnung der Lsg. entstehen in einzelnen Fällen Salze mit einem Mol. Alkalihaloid auf ein Mol. Silberhaloid. Die Salze sind weifs und werden durch W. zersetzt. Die Krystallform der drei Salze, welche einander isomorph sind, ist rhombisch mit den Axenverhältnissen:

	a	: b :	c
2CsCl.AgCl	0,971	: 1 :	0,244
2RbJ.AgJ	0,977	: 1 :	0,236
2KJ.AgJ	0,977	: 1 :	0,234.

Die Salze bilden eine fernere Ausnahme von der REMSEN'schen Regel, da die Anzahl der Alkalimetallatome gröfser ist als die Zahl der an Silber gebundenen Halogenatome. (Sil. **46**. 155—57. Sheffield Scientific School. August. [April.].) BODL.

Organische Chemie.

B. Lean und **W. A. Bone**, *Die Explosion von Äthylen mit weniger als seinem eigenen Volum Sauerstoff.* Die Verss. wurden in der Absicht angestellt, den Mechanismus des Leuchtens der Flammen aufzuklären. Bei der Explosion von 100 Vol. Äthylen mit 70—96,5% Sauerstoff fand immer eine bleibende Vermehrung des Druckes statt. Unter den Explosionsprodukten waren gesättigte und ungesättigte KW-stoffe enthalten; die Menge des *Grubengases* betrug bei Anwendung von 70 Vol. Sauerstoff 5,53, bei 96,5 Vol. 1,01%. *Acetylen* wurde in nicht unbeträchtlicher Menge gebildet. Die primäre Rk. verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad C_2H_4 + O_2 = 2CO + 2H_2.$$

Die dabei entwickelte Wärme zersetzt das unverbrannte Äthylen in Grubengas und Kohlenstoff, doch ist es möglich, dafs auch die Rk. eintritt:

$$\text{II.}\quad 2C_2H_4 + O_2 = 2CH_4 + 2CO.$$

Der Kohlenstoff, welcher sich nach der Gleichung:

$$\text{III.}\quad C_2H_4 = CH_4 + C$$

bildet, wird durch den nach Gleichung I entwickelten Wasserstoff wahrscheinlich in Acetylen verwandelt. Es ergiebt sich, dafs die Ansicht, der Wasserstoff der KW-stoffe werde eher angegriffen als der Kohlenstoff, irrig ist; der in der Äthylenflamme ausgeschiedene Kohlenstoff verdankt wahrscheinlich seine Entstehung der Zers. des Äthylens bei hoher Temperatur nach Gleichung III. (British. Association. Edinburgh. Meeting 1892. Section B.; ChN. **66**. 92. 19/8.) BODLÄNDER.

F. Couturier, *Beitrag zum Studium des Pinakons und seiner Derivate.* Nach der von ERLENMEYER aufgestellten Annahme entsteht aus dem Pinakon I, unter Bildung des Zwischenprodukts II das Pinakolin III:

$$\underset{\text{I}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C.OH-C.OH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}} - H_2O = \underset{\text{II}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C-C.OH-CH_2} = \underset{\text{III}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C-CO.CH_3}$$

Nach dieser Ansicht hat das Pinakolin die Formel eines Acetons; doch schien dagegen die Ähnlichkeit der aus dem Pinakon und aus dem Pinakolin entstehenden Dichlorderivate zu sprechen. Der Vf. setzte es sich deshalb zunächst zur Aufgabe, festzustellen, ob diese Dichlorderivate identisch seien oder nicht. Bei der Einw. der Chlorüre und Bromüre des Phosphors auf das Pinakon entstehen ohne molekulare Umlagerung Chlor- und Bromderivate des Pinakons. So wurde durch die Einw. von Phosphorsäurechlorür auf Pinakon in schwacher Ausbeute das *Monochlorhydrin des Pinakons*, $(CH_3)_2COH.CCl(CH_3)_2$, F. 65°, erhalten, identisch mit dem von ELTEKOW durch die Einw. unterchloriger Säure auf Tetramethyläthylen erhaltenen Produkte. Es wird hierdurch u. durch eine Anzahl der im folgenden mitgeteilten Beobachtungen gezeigt, dafs nicht in allen Rkk. der symmetrische Typus des Pinakons sich in den unsymmetrischen des Pinakolins umlagert. Durch die Einw. von Phosphortrichlorür auf Pinakon entsteht das *Dichlorhydrin des Pinakons*, $(CH_3)_2CCl.CCl(CH_3)_2$, F. 160°, identisch mit dem von SCHORLEMMER durch die Einw. von Jod auf Diisopropyl erhaltenen Produkte. Eine bessere Ausbeute als von dem Dichlor- wurde aus Phosphortribromid und Pinakon von dem *Dibromhydrin des Pinakons* erhalten. Dasselbe hat F. 173—174° und wird durch alkoh. Kalilauge in das bei 73—74° sd. *Tetramethyläthylen* übergeführt. Es hat also hier alkoh. Kali wie metallisches Kalium gewirkt und nur Brom nicht Bromwasserstoff abgespalten. Durch Behandlung mit Brom geht der KW-stoff wieder in das Dibromid, F. 173—174°, über. Das Dibromid reagiert nicht mit Hydroxylamin; es enthält also die beiden Bromatome nicht an einem C-Atome. Durch feuchtes Silberoxyd wird das Dibromid in Pinakolin verwandelt, wahrscheinlich weil dem zuerst entstehenden Pinakon durch ungebundene HBr die Elemente des W. entzogen werden. Bei der Einw. von Kaliumcarbonat entsteht Pinakon, da hier die abgespaltene HBr sofort gebunden wird.

Dafs die Dibrom- u. Dichlorderivate des Pinakoins von denen des Pinakons verschieden sind, wurde dadurch bewiesen, dafs nach FAVORSKI Dichlorpinakolin durch alkoh. Kali in einen KW-stoff der Acetylenreihe $(CH_3)_2C.C \vdots CH$ verwandelt wird, während aus Dibrompinakon Tetramethyläthylen entsteht. Ferner giebt Dichlorpinakolin mit Hydroxylamin das bei 74° schm. *Oxim* $(CH_3)_2C.C(NOH).CH_3$, was nur möglich ist, wenn das Dichlorpinakolin eine unsymmetrische von der des Dichlorpinakons verschiedene Formel besitzt. — Nachdem der Vf. das Chlorid des Pinakons erhalten hatte, versuchte er, auch andere Ä. desselben darzustellen, u. es gelang in der That, den *Diacetyläther des Pinakons*, $C_6H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$, F. 65°, dadurch zu gewinnen, dafs ein Gemisch von 10 g Pinakon mit 13,5 g Essigsäureanhydrid ein Jahr lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde. Bei höherer Tempe-

ratur entsteht nur wenig von dem Diacetyläther, wohl aber *β-Dipropylen*, F. 70° (vgl. **90**. I. 961). Aus den Anhydriden der Propion-, Butter- und Benzoësäure und Pinakon wurden keine Ä. erhalten.

Um festzustellen, ob der durch Reduktion des Pinakolins dargestellte *Pinakolinalkohol* ein sekundärer A. oder mit dem in seinen physikalischen Eigenschaften ihm sehr ähnlichen Dimethylisopropylcarbinol identisch ist, wurden die Ätherifikationskonstanten beider festgestellt (vgl. **91**. II. 194). Es ergab sich, daſs der Pinakolinalkohol sekundärer Natur ist. Das Bromid und Chlorid desselben erleiden bei der Verdampfung eine Dissociation ähnlich derjenigen der Äther eines tertiären Alkohols, speziell des Amylenhydrats. Über die Einw. von Alkalien und von NH_3 auf das *Bromid des Pinakolinalkohols*, $(CH_3)_3.CHBr.CH_3$, F. 24—25°, K. 132°, u. die Entstehung des *Pseudobutyläthylens* und des *Tetramethyläthylens*, sowie deren Oxydation durch Permanganat vgl. **91**. II. 194.

Bei der Reinigung des Pinakolins wird eine geringe Menge Aceton erhalten, das wahrscheinlich aus dem Pinakon beigemengtem Mesityloxyd entstanden ist. Daneben wird als Nebenprod. der Bildung des Pinakolins *β-Dipropylen* erhalten (vgl. **90**. I. 961 und oben). Das aus diesem entstehende *Bromid*, $C_6H_{10}Br_4$, bildet weiſse, monokline Krystalle. Beim Erhitzen mit verd. oder konz. H_2SO_4 wird das β-Dipropylen in Pinakolin verwandelt. Das β-Dipropylen addiert direkt 2 Mol. NO_2 unter Bildung der bei 72—73° schm. Verb. $C_6H_{10}(NO_2)_2$; eine Aufnahme von zwei weiteren NO_2-Gruppen oder von Brom durch diese Verb. findet nicht statt. Als Produkte der Oxydation von β-Dipropylen durch Permanganat konnten nur Ameisensäure und Essigsäure isoliert werden. Bei der Darstellung von Pinakolinalkohol durch Reduktion von Pinakolin bildet sich als Nebenprodukt das *Pinakon des Pinakolins*, $(CH_3)_2C.COH.CH_3$
$(CH_3)_2C.COH.CH_3$. Dasselbe bildet kein entsprechendes Pinakolin, sondern spaltet sich unter dem Einfluſs von H_2SO_4 in gewöhnliches Pinakolin u. Tetramethyläthylen. (An. [6.] **26**. 433—501. Paris. Lab. von FRIEDEL. August.) BODLÄNDER.

Crum Brown und **James Walker**, *Elektrolytische Synthese zweibasischer organischer Säuren*. Elektrolysiert man äthylmalonsaures Kalium in konz. wss. Lsg., so findet an der Anode, abgesehen von Prozessen, die von Sauerstoffentwickelung begleitet sind, die Rk. statt:

$$\begin{matrix} C_2H_5O_2C.CH_2.CH_2.CO_2. \\ + \; C_2H_5O_2C.CH_2.CH_2.CO_2. \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5O_2C.CH_2.CH_2 \\ C_2H_5O_2C.CH_2.CH_2 \end{matrix} + 2CO_2.$$

Man erhält so aus Malonsäure Bernsteinsäure und in analoger Weise aus Bernsteinsäure Adipinsäure, aus Adipinsäure Sebacinsäure, aus Glutarsäure Korksäure, aus Korksäure und Sebacinsäure zwei neue Säuren der Formeln $CO_2H.(CH_2)_{12}.CO_2H$ und $CO_2H.(CH_2)_{16}.CO_2H$. Ähnlich verhalten sich Säuren mit Seitenketten; so entstehen aus Methylmalonsäure die beiden inaktiven symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren. Als fernere Produkte der Elektrolyse treten Äthyläther ungesättigter Säuren auf, z. B. Acrylsäureäther bei der Elektrolyse von äthylbernsteinsaurem Kalium nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5O_2C.CH_2.CH_2.CO_2. \\ + \; C_2H_5O_2C.CH_2.CH_2.CO_2. \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5O_2C.CH_2.CH_2.CO_2H \\ + \; C_2H_5O_2C.CH:CH_2 \end{matrix} + CO_2.$$

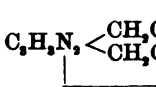
Als Anode diente eine Spirale aus Platindraht, als Kathode ein Platintiegel von 40 ccm Inhalt. Die elektromotorische Kraft betrug 12 Volts, die Stromstärke 4 bis 5 Ampères. (British Assoc. Edinburgh. Meeting 1892. Section B.; ChN. **66**. 91. 19/8.) BODLÄNDER.

F. Rung und **M. Behrend**, *Notizen über Glyoxalin;* mitgeteilt von **O. Wallach**. Nachdem durch die Arbeiten von BAMBERGER (**92**. I. 437) die Atomlagerung im

Glyoxalinmolekül festgestellt ist, wurden weitere in dieser Richtung in Aussicht genommene Verss. eingestellt und die bisher erhaltenen Resultate mitgeteilt. 1. Glyoxalin verhält sich Diazoverbb. gegenüber wie eine sekundäre Base. Mit Diazobenzolchlorid reagiert dasselbe nach der Gleichung:

$$2C_3H_3N.NH + ClN{=}NC_6H_5 = C_3H_4N_2.HCl + C_3H_3N.N{-}N{=}NC_6H_5,$$

und zerfällt das hierbei resultierende *Diazobenzolglyoxalin*, $C_3H_3N.N{-}N{=}NC_6H_5$ (F. 177—178°, rote Nadeln, wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf.), beim Kochen mit Säuren unter Stickstoffentw. und Rückbildung von Glyoxalin. — 2. Beim Erhitzen von Glyoxalin mit Salpeterschwefelsäure (1 : 1) entsteht Nitroglyoxalin (?), $C_3H_3N_3O_2$ (weiße Nädelchen aus sd. A.), dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. — 3. Methylglyoxalin, $C_3H_3(CH_3)N_2$ (1 Mol.), giebt bei 100° mit Monochloressigäther scheinbar ein Additionsprod. $C_3H_3(CH_3)N_2ClCH_2.CO_2.C_2H_5$ (F. 196—197°, krystallinisch, ll. in W., luftbeständig), auch Amylglyoxalin vereinigt sich mit Chloressigäther beim längeren Erwärmen auf 100°. — Freies Glyoxalin reagiert mit Chloressigäther unter Bildung des Körpers $C_3H_3N_2(CH_2.CO_2.C_2H_5)(ClCH_2.CO_2.C_2H_5)$, welcher mit Silberoxyd behandelt eine beständige Verb. einer Glyoxalinessigsäure der Formel:



(Z. oberhalb 230—235°, schneeweiße Tafeln, l. in W., Alkalien, unl. in A. etc.), giebt. — 4. Wird das Glyoxalin durch Einführung von Alkyl in eine tertiäre Base und dann durch Addition von Alkylhalogenen in eine Ammoniumbase verwandelt, so spaltet Alkali das letztentstandene Produkt leicht auf, und zwar wird derjenige Alkylrest in Form einer Aminbase eliminiert, welche zuerst mit dem Glyoxalin in Verbindung gebracht wurde. Das Alkylradikal des Alkylhalogens wird daher bei der Entstehung von Glyoxalinammoniumbasen gar nicht oder nur in einer sehr lose gebundenen Form an eines der beiden im Molekül enthaltenen Stickstoffatome treten. Untersucht wurden: a. *Methylglyoxalinjodmethyl*, $C_3H_3(CH_3)N_2.CH_3J$, spaltet mit KOH Methylamin ab. — b. *Methylglyoxalinjodäthyl*, $C_3H_3(CH_3)N_2.C_2H_5J$, giebt bei der Zerlegung mit KOH: Methylamin. — c. *Methylglyoxalinpropylchlorid*, $C_3H_3(CH_3)N_2.C_3H_7Cl$, Spaltungsprodd.: Methylamin und Ameisensäure. — d. *Methylglyoxalinamylchlorid*, $C_3H_3(CH_3)N_2.C_5H_{11}Cl$ (rotbrauner Sirup), giebt als flüchtiges Spaltungsprodukt nur Methylamin. — e. *Benzylglyoxalinjodmethyl*, $C_3H_3(CH_2C_6H_5)N_2.CH_3J$, spaltet nur Benzylamin ab. (A. **271**. 28—40. 5/7. [3/5.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

N. Tscherven-Iwanoff, *VII. Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des polymeren Di- und Trichloracetonitrils.* Leitet man statt trockenen Chlorwasserstoffgases (WEDDIGE), trockenen Bromwasserstoff in das einfache Trichloracetonitril (erhalten aus der alkoh. Lsg. von Trichloressigsäureäthylester mittels Ammoniak), bis zur Sättigung, so wandelt sich das Nitril bald in eine weiße, milchartige Fl. um, welche bald (nach ca. 15 Minuten) breidick wird und nun in zugeschmolzener Röhre sich selbst überlassen wird. Nach ca. 1 Stunde geht die M. unter Aufsteigen von Gasbläschen in eine rotbraune, leicht bewegliche Fl. über, erstarrt, dann innerhalb 36 Stunden zu einer festen krystallinischen rotbraunen M., welche, von einer öligen Substanz befreit, sich als das von WEDDIGE dargestellte polymere Trichloracetonitril $(CNCCl_3)_3$ (F. 96°, monokline Tafeln aus absolutem A.) erwies. (Bei Anwendung von HCl betrug die Umwandlungszeit in die polymere Modifikation viele Monate.) — Die Ggw. von HCl scheint die Polymerisation mittels HBr zu beschleunigen, da bei einem derartigen Vers. das Festwerden des Röhreninhaltes innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden eintrat. — Derivate des polymeren Trichloracetonitrils: 1. Dioxyperchlormethylkyanidin, $C_3N_3(OH)_2(CCl_3)$ (F. 152—153°, Nadeln aus W., wl. in Eg., unl. A., Ä., Chlf., PAe., Bzl.), aus Amidoperchlordimethylkyanidin mittels konz. Salzsäure durch Erhitzen (100°, 12—15 Stunden, Rohr) nach der Gleichung:

$C_3N_3(CCl_3)_2(NH_2) + HCl + 2H_2O = C_3N_3(OH)_2(CCl_3) + CHCl_3 + NH_4Cl$.

2. *Amidodimethylkyanidin*, $C_3N_3(CH_3)_2(NH_2)$ (F. 170°, weiſse Nädelchen durch Sublimation, ll. in W., wl. in Eg.), aus Amidoperchlordimethylkyanidin in alkoh. Lsg. mittels Zinkstaub bei 100°. — Das einfache Dichloracetonitril wird sowohl von Chlorwasserstoff als auch von Bromwasserstoff in gleicher Weise polymerisiert, nur wird HBr leichter aufgenommen. Die nach mehrtägigem Stehen (bei gewöhnlicher Temperatur) geöffneten Röhren enthielten eine harte amorphe M., welche aus dem von WEDDIGE und KÖRNER schon früher mittels HCl erhaltenen polymeren Dichloracetonitril, $(CHCl_2.CN)_2$ (F. 69—70°), und dem HCl-Salz des Dichloracetonitrils, $CHCl_2CN$. HCl (F. 140—145° unter Zers.) bestand. Letzteres geht bei 130—140° in die polymere Modifikation über. — Monochloracetonitril konnte weder durch HCl, noch durch HBr polymerisiert werden. — Mit HJ gesättigt, trat beim Erhitzen der Nitrile in Röhren schon bei niedriger Temperatur Verkohlung ein. (Jpr. [2.] **46**. 142—51. 26/7. [Jan.] Leipzig. Lab. von A. WEDDIGE.) WACHTER.

C. Schulze u. **B. Tollens**, *XXI. Über die Xylose und ihre Drehungserscheinungen.* Wie schon (**92**. II. 288) kurz erwähnt, bereiteten Vff. die Xylose durch direkte Hydrolyse des Weizenstrohes, und zwar wurden 5 kg Weizenstrohhäcksel je 24 Stdn. mit 22%igem Ammoniak und darauf mit W. bei gewöhnlicher Temperatur digeriert und jedesmal gepreſst, um Eiweiſsstoffe etc. zu entfernen. Der Rückstand wurde im kupfernen Kessel mit 55 l Schwefelsäure (2%ig) gekocht (6 Stunden), dann mit $CaCO_3$ neutralisiert, dann die Fl. in dem Röhrenvakuumapparat (s. folgende Abhandlung) auf $^1/_4$ Vol. und dann in Schalen (Wasserbad) zum Sirup konz. Nach dem Abscheiden von Gips u. Gummi mittels A. wurden fast 5% des lufttrockenen Strohes an reiner weiſser *Xylose* erhalten. Hinsichtlich der spezifischen Drehung der Xyloselsgg. wird auf (**92**. II. 288) verwiesen und sei nur bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die Drehung bemerkt, daſs zwischen 15° und 20° keine wesentliche Beeinflussung der spezifischen Drehung der Xylose stattfindet, daſs aber über 20° hinaus eine für genaue Unterss. ins Gewicht fallende Veränderung eintritt. (A. **271**. 40—46. 5/7. [15/4.] Göttingen. Agrikult.-Chem. Lab.) WACHTER.

W. Schnelle und **B. Tollens**, *XXVI. Über die Multirotation der Rhamnose und der Saccharine.* In gleicher Weise wie E. PARCUS und B. TOLLENS (**90**. I. 1054) untersuchten Vff. einige andere Substanzen auf etwaige Veränderlichkeit der spezifischen Drehung, indem ihre Polarisation sobald als möglich nach der Auflösung und dann nach verschiedenen Zeiträumen beobachtet wurde, und zwar bis die stabile Drehung erreicht erschien. Es kamen 10%ige Lsgg. von meist gegen 20° zur Unters., und dehnten sich diese Unterss. zuweilen auf Monate aus, da bei einigen Substanzen die Veränderungen der Drehung nur sehr langsam vor sich geht. Resultate: 1. *Rhamnose* oder *Isodulcit*, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (weiſse Krystalle): Die Drehung ist anfangs ($5^1/_2$ Minuten nach der Lsg.) nicht unbedeutend *links* ($[\alpha]_D = -3{,}11°$), wird nach $9^1/_2$ Minuten = 0, dann *rechts* und erreicht in 1 Stunde 6 Minuten den konstant bleibenden Wert von $[\alpha]_D = +8{,}56°$. — Bis annähernd 40% ist die Konzentration der Lsg. kaum von Einfluſs auf die spezifische Drehung der Rhamnose. — Mit Erhöhung der Temperatur sinkt die Drehung und umgekehrt, und ergiebt sich für die spezifische Drehung der Rhamnose bei t° die Formel $[\alpha]_D = 9{,}18° - 0{,}035$ t. — Die Endzahl +8,5 bei 20° für wasserhaltige Rhamnose berechnet sich für wasserfreie Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$, zu 9,43°. — Die Zahlen stimmen mit jenen von RAYMANN und KRUIS und von JACOBI und E. FISCHER gegebenen überein. — 2. Bei *Saccharin* (aus Dextrose mit Kalk nach KILIANI hergestellt), geht die nach 8 Min. $[\alpha]_D = +94{,}2°$ betragende spezifische Drehung sehr langsam herunter, und zwar nach 11 Tagen bis auf +88,7°. Mit steigender Temperatur nimmt die spezifische Drehung ab. — PELIGOT fand für $[\alpha]_D = 93{,}5°$; SCHEIBLER 93,8°, HERMANN und TOLLENS 93,05°

und 93,12°. — 3. *Isosaccharin* (aus Milchzucker) zeigt keine Multirotation. Der Wert für $[\alpha]_D$ betrug anfangs und nach 3 Tagen = +62,97°; CUISINIR fand 63°, WEHNER und TOLLENS 61,5° bis 61,9°. — 4. *Metasaccharin* (F. 142°) zeigt ebenfalls keine Multirotation. Gefunden $[\alpha]_D$ = —46,7° und —46,96°. — KILIANI fand —48,4°. (A. **271**. 61—67. 5/7. [24/4.] Göttingen. Agrikult.-Chem. Lab.) WACHTER.

W. Schnelle und **B. Tollens**, *XXVII. Über die Rhamnonsäure, ihr Lakton und ihre Polarisationserscheinungen.* Die Herstellung der *Rhamnonsäure*, $C_6H_{12}O_6$, geschah im allgemeinen nach den Angaben von RAYMANN und von WILL u. PETERS durch Erwärmen (100°, einige Stunden) von Rhamnose mit W. und Brom, Sättigen mit Bleicarbonat, Entfernen der Bleireste aus dem Filtrat mit H_2S, etwas Entfärben mit Blutkohle, Sättigen mit Strontiumhydroxyd und Kohlensäure, Eindampfen des Filtrates und Fällen mit A. Aus W. krystallisierte das *rhamnonsaure Strontium*, $(C_6H_{11}O_6)_2Sr$ + 7 oder $7^1/_2H_2O$ (W. lose gebunden) in mkr. Sphärokrystallen. — Das aus dem Rhamnonsäurelakton mittels NH_3 gewonnene *rhamnonsaure Ammonium*, $C_6H_{11}O_6NH_4$, ist krystallinisch, das *Natrium-* und das *Zinksalz* annähernd krystallisiert (kugelige Massen), das *Kalium-* und *Calciumsalz* amorph. — *Rhamnonsäurelakton*, $C_6H_{10}O_5$ (F. 150—151°, nach RAYMANN 140—142°, nach WILL und PETERS 148°, weiſse lockere Stäbchen aus absolutem A.), erhalten aus dem Strontiumrhamnonat durch genaues Ausfällen des Sr mittels verd. H_2SO_4 (Kochen) und Abdampfen des Filtrates zum Sirup. Die spezifische Drehung des Laktons auf Rhamnonsäure, $C_6H_{12}O_6$, berechnet: $[\alpha]_D$ = fast —35°, geht beim Stehen auf gegen —34° zurück. Anfangsdrehung auf Lakton, $C_6H_{10}O_5$, berechnet: $[\alpha]_D$ = 38,68°, Enddrehung = —37,46°. — Die aus dem Strontiumsalz durch Salzsäure freigemachte *Rhamnonsäure* zeigte für $[\alpha]_D$ folgende Werte: Nach 10 Minuten —7,67°, nach $3^1/_2$ Stunde —29,28°. Auf 100° erhitzt, tritt sofort der Wert = —34,30° auf, und dieser sinkt in 3 Tagen auf —30,12°, d. h. auf fast den konstanten Wert der nicht erhitzt gewesenen Fl. — Der Wert —34,30° ist fast genau die auf Rhamnonsäure berechnete spezifische Anfangsdrehung des Laktons ($[\alpha]_D$ = 34,26°). Es geht demnach die aus den Salzen frei werdende eigentliche Rhamnonsäure in der Fl. zum gröſsten Teil unter Wasserabspaltung in das Rhamnonsäurelakton über, was beim Erwärmen der Fl. auf 100° fast vollständig geschieht. Es stellt sich ein Gleichgewichtzustand zwischen der Säure und dem Lakton her, in welchem letzteres vorherrscht. (A. **271**. 68—74. 5/7. [24/4.] Göttingen. Agrikult.-Chem. Lab.) WACHTER.

W. Schnelle und **B. Tollens**, *XXVIII. Über die Glykonsäure, ihr Lakton und ihre Polarisationserscheinungen.* Analog der Darstellungsweise der Rhamnonsäure (siehe vor. Abh.) geschieht jene der Glykonsäure (KILIANI, KLEEMANN) durch Einw. von Brom und W. auf Dextrose zunächst bei 40° (12 Stdn.), dann bei 100°. Nach dem Sättigen mit kohlensaurem Bleioxyd und Entfernen des Brombleies wird mit kohlensaurem Kalk behandelt, die Lsg. des Kalksalzes mit Blutkohle entfärbt, eingedampft, das Kalksalz mit A. gefällt und aus W. umkrystallisiert. Das *Calciumglykonat*, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ + $^1/_2$ bis $1^1/_2$ H_2O (Krystallwasser sehr lose gebunden und vom Feuchtigkeitszustand der äuſseren Luft abhängig), ist eine lockere Krystallmasse von $[\alpha]_D$ = etwas über +7° (nach E. FISCHER +6,66°). — *Glykonsäurelakton*, $C_6H_{10}O_6$ (FF. verschiedener Proben 110°; 122—125°; nach FISCHER 130—135°, krystallinische M. von zuerst bitterlich-süſsem, dann saurem Geschmack), erhalten aus dem Kalksalz durch Behandeln mit Oxalsäure, Eindunsten des Filtrates zum Sirup, Lösen in absol. A. und Eindunsten der Lsg., zeigt eine Anfangsdrehung von $[\alpha]_D$ = +61,6° (nach FISCHER +68°) u. nach $1^1/_2$ Monat = +20°. — Die Polarisation der aus dem Calciumsalz mittels HCl in Freiheit gesetzten *Glykonsäure*, $C_6H_{12}O_7$, ergab an Werten: $[\alpha]_D$ = anfangs bei möglichst niedriger Temperatur —1,74°; nach vierzehn Tagen bis drei Wochen $[\alpha]_D$ = +10—12°. — Beim Erhitzen auf 100° ergab

sich in einem Falle $[\alpha]_D$ = +23,44°, welcher Wert in der Kälte wieder auf +10 bis 12° sinkt. — Die Zahlen der freien Säure und des Laktons nähern sich, ohne völlig zusammenzufallen, und ergiebt sich aus den Verss., daſs das Glykonsäurelakton sich in Lsg. teilweise in wirkliche Glykonsäure umwandelt, u. die Glykonsäure sich ihrerseits in der Fl. zu Lakton anhydrisiert. Es stellt sich ein mit der Temperatur wechselnder Gleichgewichtszustand her, und zwar ist bei höherer Temperatur mehr Lakton, bei niedriger Temperatur mehr Glykonsäure vorhanden. — In einem Anhang beschreiben Vff. ein *Lakton*, $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{12}H_{20}O_{11}$ (F. 110—115°, Krystalle), welches bei Bereitung von Glykonsäure unter Anwendung von 2 Atomen Brom auf 1 Mol. Dextrose entsteht und für $[\alpha]_D$ folgende Werte giebt: sofort nach der Lsg. +39,07°, nach 3 Tagen (bei 13° C.) +33,98°, nach 52 Tagen (bei 19° C.) +14,84°. Dieses Lakton ist demnach mit dem Glykonsäurelakton nicht identisch. (A. **271**. 74—80. 5/7. [24/4.] Göttingen. Agrikult.-chem. Lab.) WACHTER.

W. Schnelle und **B. Tollens**, *XXIX. Über Galaktonsäure und Galaktonsäurelakton und ihre Polarisationserscheinungen.* Galaktose (30 g) (aus Milchzucker), W. (150—180 g) und Brom (40 g) zunächst bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehen gelassen, dann auf 40°, 50° und 70° erwärmt und weiter, wie bei der Darst. der Glykonsäure, mit kohlensaurem Blei, Schwefelwasserstoff und kohlensaurem Kalk behandelt, giebt *galaktonsaures Calcium*, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$ (6-, 5- oder 4-seitige mikr. Täfelchen; $[\alpha]_D$ der konz. wss. Lsg. = annähernd +2,85°). — Die aus dem Calciumsalz mittels Oxalsäure dargestellte Galaktonsäurelsg. schied aus einem kleinen Teil derselben krystallinische Fäden, resp. Nädelchen vom F. 123—125° aus, welche vielleicht die wirkliche Galaktonsäure sind. Die übrige Lsg. wurde zum Sirup verdunstet, letzterer in w. absol. A. aufgenommen, diese Lsg. bei 40° verdunstet und so über Schwefelsäure *Galaktonsäurelaktonhydrat*, $C_6H_{12}O_7$ (F. 64—65°, Krystalle; $[\alpha]_D$ nach 10 Min. = —65,5°; nach 3 Tagen = —64,3°), gewonnen. Letzteres geht beim Trocknen im Luftstrom unter Wasserverlust in *Galaktonsäurelakton*, $C_6H_{10}O_6$ (F. 90 bis 92°; $[\alpha]_D$ nach 10 Min. = —72,1°; nach 3 Tagen = —70,8°), über. — Die eben aus dem Calciumsalz mittels Salzsäure in Freiheit gesetzte wirkliche *freie Galaktonsäure*, $C_6H_{12}O_7$, besitzt eine sehr niedrige Anfangsdrehung, welche allmählich steigt. Die Werte für $[\alpha]_D$ waren: Nach 10—15 Min. = —10,56°; nach 5 Stdn. = —13,77°; nach 6 Tagen = —39,24°; nach 15 Tagen = —45,90°; Enddrehung = —46,82°. — Die auf 100° (½ Stde.) erhitzte Säurelsg. zeigte eine Anfangsdrehung $[\alpha]_D$ = —59,67° und fiel während 14 Tagen allmählich auf $[\alpha]_D$ = —53°. — Es tritt demnach auch bei der Galaktonsäure in wss. Lsg. Laktonbildung bis zu einem Gleichgewichtszustand ein, und ist das Verhalten der Galaktonsäure ganz analog demjenigen der Rhamnonsäure und der Glykonsäure. (A. **271**. 81—86. 5/7. [24/4.] Göttingen. Agrikult.-chem. Lab.) WACHTER.

A. Günther und **B. Tollens**, *XXX. Über die Fucose, einen der Rhamnose isomeren Zucker aus dem Seetang.* Hinsichtlich vorliegender Arbeit wird auf **90**. II. 646 verwiesen und noch Folgendes hinzugefügt: Zur Gewinnung der Fucose wurde Fucus von Helgoland zunächst von den l. Stoffen durch k. Digestion (2 Tage) mit Salzsäure (4%ig.) u. Waschen mit W. befreit, dann mit 3%ig. Schwefelsäure erhitzt (100°; 12 Stdn.). Die abgepreſste hellgelbe Fl. wurde nun mit $BaCO_3$ entsäuert, filtriert, auf ⅛ Vol. bei 100° eingedampft, mit 93%ig. A. unter wiederholtem Eindampfen bis zum Sirup die gummiartigen Massen gefällt und schlieſslich aus dem nichtkrystallisierenden Sirup nach E. FISCHER und TAFEL mittels Phenylhydrazin das *Hydrazon* (F. 172—173°) gewonnen. Die Zerlegung des letzteren mit konz. Salzsäure (D. 1,19) geschieht statt in Kältemischung besser bei ca. +16°, indem sich hierbei salzsaures Phenylhydrazin schneller ausscheidet. Das Filtrat wird mit Bleicarbonat versetzt, $PbCl_2$ abfiltriert, mit $Ba(OH)_2$ alkalisch gemacht, Phenylhydrazin

und färbende Bestandteile mittels Ä. entfernt, CO_2 eingeleitet, eingedampft, mit absol. A., wenig Ä. und etwas Ag_2SO_4 behandelt, zum gelben Sirup eingedunstet, in absol. A. aufgenommen und der Zucker mit Ä. als weiſse M. gefällt. — Der F. der Fucose lag je nach dem Trocknen und nach der Art des Erhitzens bei 116—125°; 120—128°; 125—132°; 140°. — Von der Rhamnose unterscheidet sich die Fucose durch die viel schwerere Krystallisierbarkeit, und zwar als Anhydrid, durch die sehr starke Linksdrehung, durch die Eigenschaften des Osazons (F. 158—160°) und des Hydrazons. (A. **271**. 86—92. 5/7.]24/4.] Göttingen. Agrikult.-chem. Lab.) WACHTER.

Giulio Morpurgo, *Der Honig*. Die vorliegende kurze Monographie des Honigs enthält nichts wesentlich neues. (Forts. u. Schluſs folgen.) (ZNH. **6**. 307—21. Görz.) HEFELMANN.

C. Van Wisselingh, *Über die Korklamelle und das Suberin*. Vf. kommt nach vergleichender Prüfung der von ihm und anderen Forschern erhaltenen Versuchsresultate zu folgender Ansicht über die Beschaffenheit der *Korklamelle*: 1. Dieselbe enthält keine Cellulose. 2. Die Violettfärbung, welche dieselbe mit Chlorzinkjodlsg. giebt, rührt von *Phellonsäure* her. 3. In der Korklamelle finden sich verschiedene schmelzbare Stoffe, die meist auch in Chlf. l. sind. 4. Aus den Verseifungsprodukten dieser schmelzbaren Stoffe sind verschiedene Säuren abscheidbar, *Phellonsäure*, F. 95°, eine zweite F. 60—70° und andere weniger gut charakterisierte. 5. Die schmelzbaren Stoffe sind von unschmelzbaren und auch in Chlf. unl. Stoffen eingehüllt. 6. Die letzteren l. sich leicht in k. wss. Kalilauge. 7. Die schmelzbaren Stoffe bestehen aus den Fetten verwandten Glycerinäthern. (NedPh. 1892. Juli. 220.) MUHLERT.

Dioscoride Vitali, *Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Quecksilberchlorür*. Vf. wurde zu dieser Unters. durch einen Vergiftungsfall veranlaſst, bei dem gleichzeitige Gabe von Aqua Lauro-Cerasi und Calomel den Tod herbeigeführt hatte. Vf. weist nach, daſs bei Einw. von Cyanwasserstoff auf Calomel sich nur Cyanquecksilber und nicht, wie von anderer Seite angenommen, auch Quecksilberchlorid bilden kann. (Or. **15**. 186—92. Juli.) SACHSSE.

Icilio Guareschi, *Cyanacetylamine* (vgl. **92**. I. 382). Die Cyanacetylamine geben bei Oxydation mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur Cyanwasserstoff und substituierte Oxaminsäuren nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{primäres Cyanacetylamin}}{R'.NHCOCH_2CN} + O_2 = \underset{\text{primäre Oxaminsäure}}{R'.NHCOCOOH} + HCN$$

$$\underset{\text{sekundäres Cyanacetylamin}}{R_2.NCOCH_2CN} + O_2 = \underset{\text{sekundäre Oxaminsäure}}{R_2.NCOCOOH} + HCN$$

$$\underset{\text{Dicyanacetyldiamin}}{R''<\begin{matrix}NHCOCH_2CN\\NHCOCH_2CN\end{matrix}} + O_4 = \underset{\text{Äthylenoxaminsäure}}{R''<\begin{matrix}NHCOCOOH\\NHCOCOOH\end{matrix}} + 2HCN$$

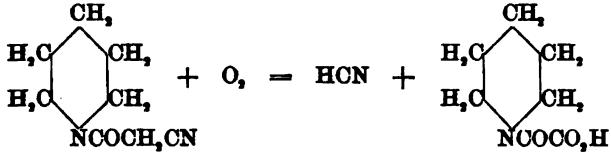
In einigen Fällen entstehen neben der Oxaminsäure substituierte Oxamide und andere Produkte. *Äthylenoxaminsäure*, $C_2H_4(NHCOCOOH)_2$, wird durch Oxydation von Dicyanacetyläthylendiamin erhalten, neben etwas Oxamid. Die Säure krystallisiert aus W. mit 2 Mol. H_2O, die bei 100° entweichen. Sie bildet farblose, glänzende, in A. u. Ä. wl. Prismen, die bei 202—202,5° schm. Das Silbersalz, $C_2H_4(NHCOCO_2)_2Ag_2$, ist ein weiſses, krystallinisches Pulver. *Benzyloxaminsäure*, $C_6H_5.CH_2.NHCOCOOH$, durch Oxydation von Cyanacetylbenzylamin dargestellt, krystallisiert in feinen, rechtwinkeligen Blättchen, die bei 128—129° schm. Das Silbersalz bildet, aus sd. W. umkrystallisiert, glänzende Blättchen, die sich auch bei 100° nicht verändern und wasserfrei sind.

Oxydation des Cyanacetylpiperidins. Bei Anwendung von Permanganat in nur geringem Überschusse entsteht neben Cyanwasserstoff und Oxamid *Piperidyloxaminsäure*, C_5H_{10}.NCOCOOH. Dieselbe krystallisiert aus Ä. in glänzenden, wasserfreien Prismen, die in W. u. A. ll. sind u. bei 130—131° schm. Wendet man dagegen bei Oxydation des Cyanacetylpiperidins einen Überschuſs von Permanganat an, oder oxydiert man die Piperidyloxaminsäure mit Permanganat, so enthält die Fl. eine neue Säure, die *Oxalyl-δ-amidovaleriansäure*, $CH_2<^{CH_2.CH_2.NHCOCO_2H}_{CH_2.COOH}$. Dieselbe krystallisiert aus W. in glänzenden, farblosen Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, die über Chlorcalcium oder bei 90—95° entweichen. Bei 64° schm. die Säure im Krystallwasser, wasserfrei ist der F. bei 119—120°. Das Silbersalz mit einem Atom Silber, $C_7H_{10}AgNO_5$, krystallisiert, wenn man die konz. Lsgg. von Silbernitrat u. der Säure mischt. Von den beiden möglichen Formeln für das Silbersalz:

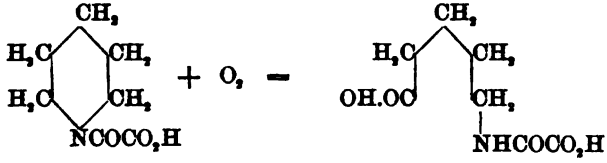
$$CH_2<^{CH_2.CH_2.NHCOCO_2Ag}_{CH_2.CO_2H} \quad \text{und} \quad CH_2<^{CH_2.CH_2.NHCOCO_2H}_{CH_2.CO_2Ag}$$

hält Vf. die erste für sein Präparat als wahrscheinlich. Das Silbersalz mit 2 Atomen Ag von der Zus. $C_7H_9Ag_2NO_5$ wird aus dem Kalisalz der Säure und Silbernitrat erhalten. Es stellt ein gelblich-weiſses, krystallinisches Pulver dar, das in W. swl. ist und sich bei 100° nicht verändert, wohl aber am Lichte.

Die Oxydation des Cyanacetylpiperidins erfolgt also in zwei Phasen. In der ersten wird Cyanwasserstoff eliminiert, und es entsteht Piperidyloxaminsäure:



In der zweiten Phase wird der Ring der Piperidyloxaminsäure gesprengt, u. es bildet sich die Oxalyl-δ-amidovaleriansäure:



Beim Erhitzen der Oxalylamidovaleriansäure auf 160—170° entwickelt sich W. und ein Gemisch von CO_2 und CO, und es entsteht ein Produkt, das wahrscheinlich *α-Piperidon*, $CH_2<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CO}>NH$ ist. Vf. wird weitere Mitteilungen über diese Zers. der Oxalylamidovaleriansäure machen, sobald er gröſsere Mengen dieser Säure dargestellt hat.

Cyanacetylmethylanilin, $C_6H_5N<^{CH_2}_{CO.CH_2CN}$, Cyanessigäther reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Methylanilin, wohl aber bei 180°. Die Ausbeute ist dann fast theoretisch. Das Cyanacetylmethylanilin krystallisiert aus sd. W. u. noch besser aus A. in groſsen Tafeln u. schm. bei 86—87,5°. Es wird durch Permanganat bei gewöhnl. Temperatur zu *Methylphenyloxaminsäure* oxydiert:

$$^{C_6H_5}_{CH_3}>NCOCH_2CN + O_2 = ^{C_6H_5}_{CH_3}>NCOCO_2H + HCN.$$

Die Methylphenyloxaminsäure krystallisiert aus W. in glänzenden Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das schon bei 70° entweicht. Der F. der wasserfreien

Säure ist bei 120° u. Zers. *Cyanacetyläthylanilin*, $C_6H_5N.C_2H_5.COCH_2CN$. Die Rk. zwischen Cyanessigäther und Äthylanilin verläuft zwischen 170—180°. Das entstandene Cyanacetyläthylanilin bildet aus Ä. krystallisierende, glänzende, durchsichtige Prismen, die an der Luft nach kurzer Zeit undurchsichtig werden. F. 50—51°. Durch Oxydation des Cyanacetyläthylanilins mit Permanganat erhält man die *Äthylphenyloxaminsäure*, $C_6H_5N<^{C_2H_5}_{COCO_2H}$. Aus W. krystallisiert diese Säure in Prismen, die 1 Mol. H_2O enthalten und zwischen 60—60,5° schm. Der F. der wasserfreien Säure liegt bei 94—95°. Bei 100° zersetzt sich die Säure u. entwickelt CO_2 und CO, der Rückstand besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch von Äthylanilin und Formyläthylanilin, $C_6H_5N.C_2H_5.CHO$. *Cyanacetyldiphenylamin*, $(C_6H_5)_2N.COCH_2CN$. Die Rk. zwischen Cyanessigäther und Diphenylamin beginnt erst zwischen 220—230°. Die neue Verb. schm. zwischen 153—154° u. bildet, aus A. krystallisierend, grofse Prismen oder Nadeln, je nachdem sie sich langsam oder schnell abscheidet. Durch Permanganat wird das Cyanacetyldiphenylamin wegen seiner geringen Löslichkeit in W. bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam oxydiert. Das Prod., die *Diphenyloxaminsäure*, $(C_6H_5)_2NCOCO_2H$, ist in k. W. wl., in sd. W. ll., zers. sich aber damit teilweise zu Diphenylamin, durch langsame Verdunstung einer Lsg. der Säure in wss. Ä. erhält man schöne Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 70—75° entweicht. Die wasserfreie Säure schm. unter Gasentwicklung bei 141,5°.

Asymmetrisches Diphenyloxamid. Neben der Diphenyloxaminsäure entsteht bei Oxydation des Cyanacetyldiphenylamins noch eine kleine Menge des asymmetrischen Diphenyloxamids, $H_2NOC—CON(C_6H_5)_2$, das sich mit Alkalien in Ammoniak, Oxalsäure und Diphenylamin zers.:

$$H_2NOC—CON(C_6H_5)_2 + 2KOH = C_2K_2O_4 + NH_3 + (C_6H_5)_2NH.$$

Das asymmetrische Oxamid schm. bei 169—170°, während das symmetrische Diphenyloxamid oder Oxanilid bei 245° schm. *Cyanacetyltetrahydro-α-chinolin*, $C_9H_{10}.NCOCH_2CN$, bildet Krystalle, die bei 65—66° schm. (Sep. v. Vf. 1—26. Turin. Pharm.-toxikolog. Lab. d. Univ. 17/6.) SACHSSE.

Johannes Thiele, *Über Azodicarbonsäure (Diimiddicarbonsäure).* In der Hoffnung, aus *Azodicarbonamid*, $NH_2—CO—N=N—CO—NH_2$ (sandiges, orangerotes Pulver) (S. 403), das Diimid, $HN=NH$, die Muttersubstanz der Azokörper, erhalten zu können, stellte Vf. eine gröfsere Menge jenes Körpers durch Oxydation von *Hydrazodicarbonamid*, $NH_2—CO—NH—NH—CO—NH_2$ (weifses, stärkemehlartiges Pulver), mit $K_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lsg. dar. Letzterer Körper wird seinerseits am besten durch Versetzen einer Lsg. von 130 g Hydrazinsulfat (1 Mol.) und 136 g kryst. Natriumacetat in ca. 1300 ccm w. W. nach dem Erkalten mit einer konz. Lsg. von 180 g Kaliumcyanat erhalten. Es wird hierbei die Fl. mit Essigsäure schwach sauer gehalten und nach 2 Stdn. weitere 25—30 g Cyanat hinzugegeben. Der Hydrazokörper wird durch Kalilauge (1 : 1) in der Kälte nicht verändert, in gelinder Wärme gel., jedoch beim Verd. mit W. unverändert wieder ausgefällt, und scheinen demselben demnach sehr schwach saure Eigenschaften zuzukommen. — Das aus der Hydrazoverb. dargestellte Azodicarbonamid zeigt folgendes Verhalten: 1. Mit Natriumcarbonatlsg. gekocht, liefert es unter Zers. wieder Hydrazodicarbonamid:

$$2NH_2—CO—N=N—CONH_2 + 2H_2O$$
$$= N_2 + 2CO_2 + 2NH_3 + 2NH_2—CO—NH—NH—CO—NH_2.$$

2. Konz. Kalilauge zers. Azodicarbonamid schon in der Kälte (Eiskühlung) unter NH_3-Entw. und Bildung von *azodicarbonsaurem Kalium*, $KOCO—N=N—CO_2K$ (Z. 100°; verpufft etwas über 100°; gelbe Nädelchen, reap. Pulver; aus der wss. Lsg. mittels A. gefällt; unl. in A., Methylalkohol), giebt die Farbenerscheinungen der

LIEBERMANN'schen Rk., vielleicht bedingt durch vorübergehendes Auftreten von Diimid; die wss. Lsg., mit Chlorbarium versetzt, fällt *azodicarbonsaures Barium*, $C_2N_2O_4Ba$ (hellgelber Nd.). — 3. Aus Azodicarbonsäure, resp. ihren Salzen, Diimid, $HN{=}NH$, zu erhalten, gelang nicht, und resultierte statt dessen Stickstoff und Hydrazin:

$$2HN{=}NH = H_2N{-}NH_2 + N_2,$$

so daſs scheinbar das Diimid für sich nicht existieren kann. Die Zers. von azodicarbonsaurem Kalium durch W. verläuft z. B. nach der Gleichung:

$$2C_2N_2O_4K + 2H_2O = 2K_2CO_3 + N_2H_4 + 2CO_2 + N_2.$$

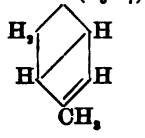
(A. **271**. 127—36. 5/7. Halle. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Cäsar Ahrens, *III. Über einige Derivate des m-Xylols;* mitgeteilt von **O. Wallach**. Um zu beweisen, daſs das aus Cineol gewonnene Hydroxylol, C_8H_{12}, sich vom m-Xylol herleitet, muſsten aus beiden Materialien dargestellte Verbb. mit einander verglichen werden. — Vf. nitrierte zunächst nach der Methode von GREVINGK m-Xylol, extrahierte aus der Reaktionsmasse das Gemisch der Dinitroverbb. (das in A. unl. Trinitroxylol bleibt zurück), führte letztere mittels Ammoniumsulfid in alkoh. Lsg. in die beiden Nitroxylidine von den FF. 78° u. 123° über u. benutzte das bei 123 schm., hauptsächlich entstehende Nitroxylidin, $C_6H_3(CH_3)_2^{1.3}(NH_2)^4(NO_2)^6$, zur Darst. der ferneren Derivate: a. Diacetylnitroxylidin, $C_6H_3(CH_3)(CH_3).N(COCH_3)_2.NO_2$ (1 : 3 : 4 : 6) (F. 115°, weiſse Tafeln aus A.), erhalten durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. — b. Monoacetylverb. (F. 161° weiſse Nadeln; GREVINGK), mittels Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur, resp. beim Kochen der Diacetylverb. mit W. und etwas A.). — c. Nitro-m-xyloldiazopiperidid, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)N{=}N{-}NC_5H_{10}$ (F. 51—52°, goldgelbe Nadeln aus A.), aus Nitroxylidin durch Diazotieren und Behandeln mit Piperidin, liefert beim Kochen mit konz. Halogenwasserstoffsäuren Halogennitroxylole, und zwar: Chlornitro-m-xylol, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)Cl$ (F. 42°, Nadeln, l. in A.); Bromnitro-m-xylol, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)Br$ (F. 57°, Nadeln); Jodnitro-m-xylol (F. 86°, bräunlichgelbe Krystalle aus A. — d. Cyannitro-m-xylol, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(CN)$ (F. 108—109°, Nadeln aus A.), erhalten nach der SANDMEYER'schen Methode. — e. Nitro-m-xylylsäure, $C_6H_2(CH_3)(CH_3)(NO_2)(CO_2H)$ (1 : 3 : 6 : 4) (F. 196—197°, Nadeln aus h. A.), wahrscheinlich identisch mit der von SCHAPER durch Oxydation von Nitropseudocumol erhaltenen Säure; dargestellt durch Erhitzen (145—155°; 4½ Stde.) obigen Cyannitroxylols mit konz. Salzsäure, giebt das Amid, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(CONH_2)$ (F. 183°, Krystalle) und den Äthylester, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(CO_2.C_2H_5)$ (F. 75—76°, Nadeln aus verd. A.). (A. **271**. 15—20. 5/7. [3/5.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

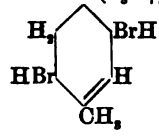
W. Markownikoff, *Die Naphtene und deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen.* (2. Teil.) (Schluſs von **92**. II. 211.) Die Unters. der Reihe C_nH_{2n-4} oder der Terpenreihe hinsichtlich ihrer Beziehungen zu den Naphtenen führt zu folgenden Resultaten: 1. Die Terpene gehen leicht in die Naphtene über. So erhielten u. a. BERTHELOT aus Terpentin mittels HJ den KW-stoff $C_{10}H_{20}$, ferner ORLOFF aus Pinen mittels HJ die Isomeren $C_{10}H_{20}$ mit den KK. 155 bis 160°, 160—162°, 162—167°. Der sechs Kohlenstoffatome enthaltende Kern wird durch Jodwasserstoffsäure bei erhöhter Temperatur nicht oder nur äuſserst schwer zerstört, so daſs die Tetrahydroterpene bei erhaltenem Ring von sechs Kohlenstoffatomen nichts anderes als Naphtene sein können. — 2. Man gelangt von den Naphtenen oder den Terpenen aus zu identischen Derivaten. Gewöhnliches Cymol wurde z. B. sowohl von BRÜHL durch Einw. von wasserfreiem Kupfervitriol auf Menthol (sekundärer Naphtenalkohol), als auch von BARBIER durch Einw. von Brom auf Terpinhydrat u. Dest. des erhaltenen Bromids, $C_{10}H_{16}Br_2$, erhalten. Nach WALLACH

zerfällt salzsaures Pinylamin beim Erhitzen glatt in Cymol und Salmiak. — 3. Sowohl die Naphtene, als auch die Terpene gehen in die ihnen entsprechenden aromatischen KW-stoffe oder deren Derivate über. Es finden sich in verschiedenen äther. Ölen Terpene teils mit Naphtenderivaten, teils mit aromatischen Körpern, und ist durch alle diese Thatsachen die Zugehörigkeit der Terpene zur allgemeinen Klasse der Naphtene festgestellt. Die isologe Reihe der Naphtene C_nH_{2n-4} kann demnach die allgemeine Benennung *Terpenreihe* erhalten, ebenso wie C_nH_{2n-2} Naphtylenreihe heifst. Die heutigen Terpene bilden blofs eine aus den Isomeren von der Zus. $C_{10}H_{16}$ bestehende Gruppe. — Zu den Terpenen können u. a. gerechnet werden: 1. Der aus Nononaphten erhaltene KW-stoff. — 2. Der KW-stoff C_9H_{12} aus der Sulfocampholsäure, $C_8H_{14}CO_2H$ (Damski). — 3. *Carpen*, C_9H_{14}, aus podocarpinsaurem Calcium (Oudemans). — 4. *Cantharen*, C_8H_{12} (K. 134°, oxydiert sich leicht an der Luft), aus Dijodcantharin mittels KOH, wird vom Vf. für Dihydro-o-xylol, ein niedrigeres Homologes der Terpene gehalten und wäre dann Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, ein Dilakton der Naphtenreihe. — Hinsichtlich der Additionsfähigkeit der Terpene ist jene der ungesättigten KW-stoffe der Paraffinklasse in Betracht zu ziehen, bei welchen das erste Paar der Bromatome viel leichter als das zweite addiert wird, und dieses um so schwerer, je komplizierter der KW-stoff ist. In Anwendung solcher Thatsachen auf die Terpene kann man zugeben, dafs die Schwierigkeit bei der Addition von vier Bromatomen z. B. zu den Pinenen in der relativen Stellung der mehrfachen Bindungen ihren Grund hat. Möglicherweise giebt es aber auch Naphtylene mit diagonalen Bindungen, welche dann entweder gar nicht, oder doch nur äufserst schwer addieren werden. So wird auch im Pinen (I) eine Parabindung angenommen u. ist ein KW-stoff, welcher sich durch Abspaltung von Brom aus dem Körper (II) bilden könnte. Von der Formel der Naphtene ausgehend, läfst sich überhaupt leicht die Bildung einer jeden Formel mit inneren Bindungen vorstellen.

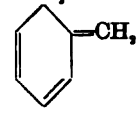
I



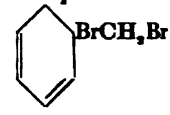
II



III



IV



Aufser den KW-stoffen mit zwei doppelten oder einer doppelten und einer diagonalen Bindung im Kern sind schliefslich noch andere Naphtene der Formel C_nH_{2n-4} denkbar, bei denen sich die eine der doppelten Bindungen in der Seitenkette befindet, z. B.: $\begin{matrix} CH{=}CH-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH-CH{=}CH_2 \end{matrix}$. Solche Verbb. dürften sich von den gewöhnlichen Terpenen nicht wesentlich unterscheiden, würden aber durch den Verlust zweier anderer Wasserstoffatome aus dem Kern oder der Seitenkette nicht aromatische KW-stoffe, sondern deren Isomere geben. — Zu der isologen Reihe C_nH_{2n-6} (Benzolreihe) gehören auch Verbb., welche den aromatischen Verbb. blofs isomer, also *Pseudobenzole*, sind. Das hierher gehörige Tropiliden, C_7H_8 (nach Merling, III.) bildet ein Bromid (IV), welches leicht verharzt und dadurch an die Terpene erinnert. — Dafs die Klasse der Naphtene eine Übergangsklasse zwischen Paraffin- und Benzolverbb. ist, ersieht man auch aus dem Übergang von aromatischen Verbb. in Naphtene, was durch Additionsreaktion (Hydrogenisation) geschieht. Hierher gehören: 1. Baeyer's Dihydroterephtalsäure, eine Verb. vom Typus der Terpene. — 2. Der Succinylbernsteinsäureäther, ein Diparaderivat des Hexanaphtens (Übergang von den Paraffinen zu den Naphtenen). — 3. Das Hexachlor-o-diketohexen Zincke's (92. I. 161), welches o-Diketohexachlornaphtylen ist. — Nimmt man die

Formel der Naphtene zum Ausgangspunkt, so kann man zu jeder für das Benzol vorgeschlagenen Formel gelangen. — Aus den vom Vf. nur teilweise erwähnten zu den Naphtenen gehörigen Verbb. läfst sich schon erkennen, dafs diese Klasse ein Recht hat, in dem allgemeinen System der organischen Verbb. eine selbständige Stellung einzunehmen. — Hinsichtlich der Polymethylenverbb., welche Vf. in seinem Überblick zur allgemeinen Klasse der Naphtene rechnete, wird sich diese Einreihung vielleicht als nicht ganz angemessen erweisen, da die Benennung Polymethylene sich schon für die Derivate der Ringe mit 3, 4, 5 und 7 Kohlenstoffatomen eingebürgert hat. Solche sind: a. *Pentamethylen*, C_5H_{10} (K. 35°), und $C_4H_7CH_3$ (K. 39—42°). — b. *Hexamethylen*, C_6H_{12} (K. 69°), und $C_5H_9CH_3$ (K. 70—71°). — c. *Heptamethylen*, C_7H_{14} (K. 117°), u. $C_6H_{11}CH_3$ (K. 97°) etc. Bemerkenswert ist die geringe Differenz der KK. bei diesen Isomeren mit verschiedenen Ringen, welche sich bei allen untersuchten mit Ausnahme des Heptamethylens zeigt. (Jpr. [2.] **46**. 86—106. 26/7. [April.] Moskau.) WACHTER.

G. Tassinari, *Bestimmung des chemischen Ortes in Dioxythiobenzolen.* In seinen Arbeiten über die Diazoderivate des Benzols hat GRIES gefunden, dafs Schwefelwasserstoff auf dieselben einwirkt. STÄDLER hat später den Gedanken ausgesprochen, dafs die dabei entstehenden, sehr leicht zersetzbaren Ndd. Diazothioäther von der Formel:

$$C_6H_5—N=N—S—C_6H_5$$

sein könnten, die bei ihrer Zers. unter N-Entwickelung die Sulfide der in ihnen vorhandenen Radikale geben. Vf. hält nun diese Rk. für geeignet, um zu Sulfiden von bekannter Struktur zu gelangen. Nach verschiedenen vergeblichen Verss. gelang es endlich, mit p-Bromanilin als Ausgangspunkt zu bestimmten Verbb. zu gelangen. Bromanilin wurde diazotiert und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es bildete sich hierbei ein Harz, aus dem A. ca. 10% einer krystallinischen Substanz auszog, die aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert wurde. Dabei schieden sich zwei Arten von Krystallen ab, die einen rot und nadelförmig in sehr geringer Menge, die anderen farblos und tafelförmig. Die roten Krystalle konnten ihrer geringen Menge wegen nicht analysiert werden, die anderen bestanden aus einem Sulfid von Bromphenyl, $S(C_6H_4Br)_2$. Eine Verbindung von derselben Formel hat KRAFT (B. **7**. 1164) aus Thioanilin erhalten und für identisch erklärt mit dem Sulfid des Bromphenyls, das durch Bromierung von Phenylsulfid dargestellt wird. Ein genauer Vergleich der letzten Substanz mit der aus Bromanilin dargestellten ergab deren Identität. (Gz. **22**. 504—7. 7/7.) SACHSSE.

K. Lange und **A. Zufall**, *I. Über einen neuen Weg zur Darstellung einiger aromatischer Nitroketone;* mitgeteilt von O. WALLACH. Chloral kondensiert sich mit aromatischen KW-stoffen zu Produkten der Formel $CCl_3.CHR_2$, welche mit alkoh. Kali Salzsäure abspalten und Verbb. der Formel $CCl_2=CR_2$ bilden. Letztere liefern beim Behandeln mit Salpetersäure nicht nur Nitroderivate der gechlorten Äthylenverbb., sondern auch chlorfreie Nitroverbb., und zwar Nitroketone. Diese letztere Wirkung der Salpetersäure läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$CCl_2=CR_2 + O_2 = COCl_2 + COR_2.$$

Auf den Gang der Rk. ist die Natur der an das eine Kohlenstoffatom gebundenen KW-stoffradikale von Einfluſs, indem z. B. die m-Xylolverb. $CCl_2=C[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ gar nicht in diesem Sinne reagiert. — 1. Bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf Dichlordiphenyläthylen, $CCl_2=C(C_6H_5)_2$ (F. 80°), ist der Verlauf der Reaktion je nach der Reaktionstemperatur verschieden, indem bei immerwährender Eiskühlung mehr von dem Dinitroprod., $CCl_2=C(C_6H_4.NO_2)_2$ (F. 172°, gelbe Nadeln aus Eg.), u. weniger α-Dinitrobenzophenon, $C^1O(C_6H_4N^4O_2)_2$ (F. 188—189°, schwach gelbl. Nadeln aus Eg.; die NO_2-Gruppen in p-Stellung zu CO), entstehen, während beim gelinden

Erwärmen nach beendigter Nitrierung mehr von letzterem Körper gebildet wird. Zur Identifizierung des Dinitrobenzophenons als α-Verb. wurde dieselbe zu $CO(C_6H_4NH_2)_2$ (F. 237°) reduziert u. von dieser Base die Acetylverb. $CO(C_6H_4NHCOCH_3)_2$ (F. 235°) dargestellt. — Das α-Dinitrobenzophenon entsteht auch bei der Behandlung obigen Dinitrodichlordiphenyläthylens (F. 172°) mit rauchender Salpetersäure. — 2. Das Dichlorditolyläthylen, $CCl_2{=}C(C_6H_4CH_3)_2$ (F. 92°), geht viel leichter als sein niederes Homologes mittels rauchender Salpetersäure direkt in ein Nitroketon über. Die Einw. geschieht in einer Kältemischung, und wird das Prod. schliefslich in viel Eiswasser gegossen. Das resultierende Dinitroditolylketon, $C^1O[C_6H_2(CH_3)^4(NO_2)^3]_2$ (F. 144°, gelbe Nadeln aus h. Eg., ll. in Bzl.), gab folgende Derivate: a. Phenylhydrazinverb., $C_{21}H_{18}N_4O_4$ (F. 169—170°, rote Krystalle aus Eg.). — b. *Diamidoverbindung*, $C_{15}H_{16}N_2O$ (F. 171—172°, gelbe Krystalle aus verd. A.); von letzterer die *Diacetylverbindung*, $C_{19}H_{20}N_2O_3$ (F. 196—197°, weifse Nädelchen), u. das *Piperidid*, $CO[C_6H_2(CH_3)N{=}N{-}NC_5H_{10}]_2$ (schm. unter Zers., gelbrote Nädelchen aus A.). — Die Stellung der beiden Methylgruppen, bezw. Nitrogruppen in dem Nitroketon ergiebt sich aus der Gewinnung der p-Tolylbenzoësäure (F. 224—225°, weifse Nadeln), resp. der Oxytoluylsäure, $C_6H_3(CO_2H)^1(OH)^3(CH_3)^4$ (F. 206—207°, mit Fe_2Cl_6 keine Färbung), aus dem Dichlorditolyläthylen, resp. Diamidoditolylketon. (A. **271**. 1—11. 5/7. [3/5.] Götting. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Leone Pesci, *Hydrat und Salze des Methylphenylmerkuriammoniums.* Methylanilin reagiert auf Merkuriacetat und erzeugt eine Substanz, die gut krystallisiert und die Zus. des Acetats der oben genannten Base hat. Durch Behandlung mit Kali erhält man daraus die freie Base als Hydrat, $CH_3C_6H_5HgNOH.H_2O$, in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen. Das Hydrat ist schwach alkal., in k. W. wl., durch h. W. wird es zers. In A. ll. Im wasserhaltigen Zustande schm. die Base bei 118° zu einer schwach gelblichen Fl., die sich bei 120° zers. Das *Acetat* der Base $CH_3C_6H_5HgN.C_2H_4O_2$ bildet glänzende, farblose, in k. W. unl. Blättchen, die sich mit h. W. zers. Das *Chlorid*, $CH_3C_6H_5HgN.Cl$, erhält man, indem man eine Lsg. des Acetats in Essigsäure mit Chlorkalium fällt als amorphes, hellgelbes Pulver, das sich am Lichte grünlich färbt. In ähnlicher Weise und mit ähnlichen Eigenschaften erhält man auch das *Bromid*, $CH_3C_6H_5HgNBr$. Zur Darstellung des *Nitrats*, $CH_3C_6H_5HgNNO_3.NO_2H$, behandelt man das Hydrat mit verd. Salpetersäure, wobei es sich auflöst. Auf Zusatz von viel überschüssiger Salpetersäure scheidet sich die Verb. von der angegebenen Formel in Gestalt glänzender, hexagonaler Blättchen ab. Dieselben l. sich bei gewöhnlicher Temperatur reichlich in W. mit saurer Rk. Die Lsg. ändert sich aber schnell und setzt eine gelbe, flockige Substanz ab. Dieselbe Lsg. wird auf dem Wasserbade violett. Das *Sulfat*, $CH_3C_6H_5HgNHSO_4.H_2O$, bildet mikr. Prismen. (RAL. 1892. I. 431—35.) SACHSSE.

G. de Chalmot, *II. Zur Kenntnis der Kondensationsprodukte von Furfurol mit Basen;* mitgeteilt von **O. Wallach**. Das dem Benzaldehyd sehr ähnliche Furfurol liefert wie jener auch Kondensationsprodukte mit Basen, und war das Resultat der Verss. von STENHOUSE und H. SCHIFF auffällig, dafs Furfurol mit den einfachsten aromatischen Basen (Anilin und Toluidin) nicht analog der Gleichung:

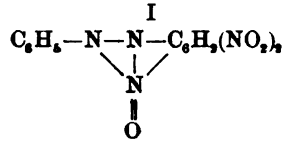
$$C_6H_5CHO + NH_2R = H_2O + C_6H_5CH{=}NR$$

reagiere, sondern mit 2 Mol. Amin sogleich Farbstoffe liefere. Die Unterss. des Vfs. zeigen nun, dafs unter geeigneten Bedingungen diese analoge Rk. doch stattfinde, dafs aber die fast farbl. Verbb. der Formel $C_4H_3O.CH{=}NR$ durch den Sauerstoff der Luft, namentlich bei Ggw. von Säuren leicht in rote Farbstoffe übergehen. Einzelne Resultate: 1. Molekulare Mengen von Furfurol u. Anilin kondensieren sich unter Abscheidung von W. zu $C_4H_3O.CH{=}NC_6H_5$ (K. 163—164° bei 19 mm; F. 58°

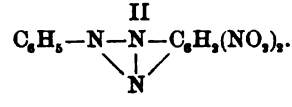
hellgelbes Öl, erstarrt zu fast farbl. Krystallen, l. in A.). Bei der Darst. ist die Luft möglichst zu vermeiden, da die Verb. an derselben schnell gelb und dann rot wird. Mit Anilinchlorhydrat erhitzt, liefert das Kondensationsprod. eine intensiv rotviolette Verb. — 2. Furfurol und o-Toluidin kondensieren sich in gleicher Weise zu $C_4H_3O.CH{=}N.C_6H_4.CH_3$ (K. 171—172°, F. 54—55°, fast farbl. Krystalle, l. in verd. Säuren mit gelber Farbe). Die Krystalle färben sich an der Luft langsamer rot, als die Anilinverb. Die Lsg. in Säuren ist ziemlich haltbar und scheidet mit freiem Anilin oder Toluidin rote Farbstoffe ab. — 3. Furfurol und p-Toluidin liefern das Produkt $C_{12}H_{11}NO$ (F. 43—44°) von ähnlichen Eigenschaften wie die vorigen Verbb. — 4. Mittels Benzylamin entsteht das Prod. $C_4H_3O.CH.NCH_2.C_6H_5$ (K. 155° bei 11 mm, Öl); zerfällt bei der Dest. mit Wasserdämpfen in die Komponenten. — 5. Das Kondensationsprod. von Furfurol und Piperidin ist $C_4H_3O.CH(NC_5H_{10})_2$ (K. 157—158,5° bei 14 mm, Öl). (AmCh. **14**. 310—14. April; A. **271**. 11—14. 5/7. [3/5.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Willgerodt, *110. Über die Konstitution der Nitrosoazokörper.* Vf. verweist zunächst auf seine hinsichtlich der Nitrosoazokörper im Jahre 1889 (**89**. II. 873) erschienene Arbeit, in welcher auf Grund des Fehlens der LIEBERMANN'schen Rk. den fraglichen Verbb. Dinitronitrosoazobenzol, resp. Dinitrosonitroazobenzol die Formeln I, resp. II gegeben wurden:

I

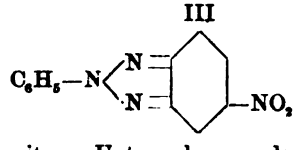


II

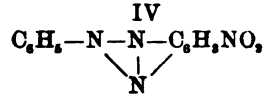


Später zeigte Vf., daſs das vermeintliche Dinitrosonitrophenol einem demselben isomeren Hydroxylaminabkömmlinge, nämlich dem Dinitrophenylenhydroxylamin entspricht, woraus der Schluſs folgt, daſs es sehr wahrscheinlich ist, daſs auch die Dinitrosoazokörper keine zwei Nitrosogruppen, sondern eine Nitrogruppe enthalten, und daſs das zweite Stickstoffatom mit der Azogruppe in Verb. getreten ist. Indem sich Vf. gegen die Eingriffe KEHRMANN's durch Betreten des gleichen Arbeitsgebietes wendet, hebt Vf. u. a. hervor, daſs die von KEHRMANN gegebene meso-Phenylphentriazolformel (III) nichts anderes als seine (Vfs.) früher gegebene, modifizierte Azimidformel (IV) sei.

III



IV



Die weiteren Untersuchungen des Vfs. teilen sich in: 1. Reduktion des Dinitrosoazobenzols: Das durch Kochen (ca. 1 Stunde) von α-Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (2 Mol.), A. u. $NaHCO_3$ (1 Mol.) gewonnene Dinitrosoazobenzol (F. 178°, hellgelbe Nadeln aus A.; fast weiſse, hellgelbe Nadeln durch Sublimation), wird durch Kochen (10—15 Min.) mit Zinnchlorür in alkohol.-salzsaurer Lsg. (rauch. Salzsäure) glatt zu *Amidophenylazimidobenzol*, $C_6H_5.N_3 : C_6H_3(NH_2)$ (F. 183°, hellgelbe Nadeln aus A.), reduziert. Die Lsgg. der Base zeigen mit Ausnahme jener in CS_2, Lg. und Säuren sehr schöne Fluoreszenz (blaugrün in Alkoholen, hellblau in Aceton, schwach violett in Aceton, blauviolett in geschmolzenem Naphtalin etc.). Die Base ist einsäurig, giebt das Platindoppelsalz $(C_{12}H_{10}N_4)_2PtCl_6H_2$ (gelbes Pulver), u. ist demnach als Amidophenylazimidobenzol erkannt, da das GATTERMANN-WICHMANN'sche Phenylazimidobenzol mit $PtCl_4$ kein Doppelsalz bildet. — 2. Die Re-

duktion des Mononitrosonitroazobenzols: mittels Zinnchlorür, rauch. Salzsäure u. A. führte zu einer Base (F. 183°, graue Nadeln, wl. in A.; Fluoreszenz wie bei Amidophenylazimidobenzol, nur etwas stärker), welche möglicherweise Amidophenylazoximidobenzol ist. Das *Platinsalz* derselben stimmt auf die Formel:

$$[C_6H_5.\underset{|}{N}_2.C_6H_3(\underset{|}{N}O)NH_2]_2.PtCl_6H_2.$$

— 3. Die Reduktion des p-Tolyldinitrosoazobenzols geht leicht mit $SnCl_2$, HCl und A. (Kochen) von statten und führt zu *Amido-p-tolylaximidobenzol*:

$$CH_3.C_6H_4—N—N—C_6H_3NH_2,$$
$$\diagdown\ |\ \diagup$$
$$N$$

(F. 212—213°, schwach grüne, seideglänzende Nadeln, Fluoreszenz der Lgg. in A. grünblau, in Ä. blau, in Bzl., Chlf. u. PAe. violett, unl. in W.), welche Base beim Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff einen Körper vom F. 118°, wahrscheinlich Tolylazimidobenzol, giebt. (Jpr. [2.] 128—41. 26/7. [16/7.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Adolfo Ferratini und **Felice Garelli**, *Verhalten des Indols und seiner Derivate zum Raoult'schen Gesetz.* Bekanntlich beobachtet man bei der Bestimmung des Molekulargewichts nach der kryoskopischen Methode bei einigen Substanzen gewisse Anomalien, namentlich wenn man als Lösungsmittel Benzol anwendet. Manche Substanzen geben in diesem KW-stoff einen zu kleinen Erniedrigungskoeffizienten, woraus sich ein zu hohes Molekulargewicht berechnet. VAN'T HOFF hat dies (**90**. I. 1046) durch die Annahme zu erklären versucht, daſs das Lösungsmittel nicht rein, sondern gemischt mit der gel. Substanz als „feste Lösung" auskrystallisiert, u. VAN BIJLERT (**91**. II. 834) hat dafür den Beweis zu erbringen versucht, indem er zeigte, daſs in einigen der erwähnten Fälle mit dem Lösungsmittel sich ein Teil der gelösten Substanz abscheidet.

Indol und seine Derivate geben in Bzl.-Lsg. vollständig normale Werte. Ersetzt man aber das Benzol durch Naphtalin als Lösungsmittel, so findet man für *Indol* dieselbe Anomalie, die MAGNANINI für Pyrrol in Benzol beobachtet hat. *α-Methylindol* giebt im Naphtalin normale Erniedrigung, ähnlich wie auch gewisse Substitutionsprodd. des Pyrrols in Bzl.-Lsg. sich normal verhalten. Daſs *β-Methylindol* verhält sich dagegen wieder dem Indol ganz ähnlich, dem es übrigens durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften viel näher steht als sein Isomeres von der *α*-Reihe. *α-β-Dimethylindol*, das die Eigenschaften des *α*-Methylindols und des Skatols zeigt, giebt Molekulargewichte, die in der Mitte stehen zwischen den normalen des *α*-Methylindols und den zu hohen des *β*-Methylindols.

Auſser auf die genannten Indolderivate haben Vff. ihre Vers. auch auf Carbazol und Inden ausgedehnt. Das Carbazol giebt nach PATERNÒ in Bzl. normale Erniedrigung. Zwischen Carbazol und Naphtalin besteht dieselbe Beziehung wie zwischen Indol und Benzol, und man konnte daher vermuten, daſs die molekulare Erniedrigung des Carbazols in Naphtalin gelöst normal sein würde. Diese Voraussicht wurde auch durch den Vers. bestätigt. Umgekehrt ist es möglich, daſs für die Lsg. des Carbazols in Phenanthren zu kleine Erniedrigungskoeffizienten erhalten werden, weil dieser KW.-stoff nach seiner Konstitution zum Carbazol in derselben Beziehung steht, wie Benzol und Naphtalin zu Pyrrol und Indol. Die Analogie zwischen Indol und Inden zeigt sich auch in ihrem Verhalten mit Bezug auf das RAOULT'sche Gesetz. In Bzl.-Lsg. haben beide normale Werte, in Naphtalin anormale.

Die bekannte Anomalie, die das in Naphtalin gelöste *β*-Naphtol zeigt, veranlaſste zur Prüfung des *α*-Naphtols. Diese Verb. erhöht, zum Unterschied von dem isomeren, den F. des Naphtalins nicht, sondern erzeugt umgekehrt eine molekulare

Depression, die aber geringer ist, als von der Theorie verlangt. BIJLERT hat gezeigt, daſs bei β-Naphtol sich wirklich eine feste Lsg. bildet, in der sich mehr β-Naphtol findet, als der angewandten Konzentration entspricht, aber auch die Anomalie bei dem α-Naphtol wird durch dieselbe Erscheinung veranlaſst. Das verschiedene Verhalten beider Verbb. hängt nur von den verschiedenen Mengen ab, die sich in jedem Falle mit dem Naphtalin abscheiden. Die Methode, nach welcher Vf. die vorstehenden Resultate erhalten hat, ähnelt der von BIJLERT (**91**. II. 834) angegebenen. Auch beschreibt Vf. einen Apparat, der die schnelle Trennung der ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge gestattet. (RAL. [5.] **1**. II. 54—61. [17/7.*].) SACHSSE.

G. Elkeles, IV. *Zur Kenntnis der Cineolsäure;* mitgeteilt von O. WALLACH. Wie die Verss. des Vfs. zeigen, verhält sich das aus Cineolsäure, $C_8H_{14}O(CO_2H)_2$, gewonnene Anhydrid (**90**. II. 514), Aminen gegenüber wie ein normales Säureanhydrid. Es entstehen nämlich beim Hinzufügen von ganz trockenem Amin (1 Mol.) zu einer Lsg. von Cineolsäureanhydrid (1 Mol.) in ganz trockenem Ä. Verbb., welche sich von dem Amid $C_8H_{14}O(CONH_2)(CO_2H)$ ableiten und einbasische Säuren sind. Es wurden erhalten: 1. Aus Cineolsäureanhydrid und *Piperidin* die Verbindung $C_8H_{14}O(CONC_5H_{10})(CO_2H)$ (F. 151—152°, farblose Krystalle); giebt ein wenig l. *Silbersalz*, $C_8H_{14}O(CONC_5H_{10})(CO_2Ag)$. — 2. Mittels *Allylamin* entsteht: $C_8H_{14}O(CONHC_3H_5)(CO_2H)$ (F. 126°, aus methylalkoholhaltigem Ä.). — 3. Mittels *Diäthylamin* resultiert: $C_8H_{14}O[CON(C_2H_5)_2](CO_2H)$ (F. 162—163°). — 4. Mittels *Anilin* wurde erhalten: der Körper $C_8H_{14}O(CONHC_6H_5)(CO_2H)$, ein bräunlicher Sirup, aus welchem das Silbersalz und der Methylester $C_8H_{14}O(CONHC_6H_5)(CO_2CH_3)$ (F. 78—79°), gewonnen wurde. — 5. Die Verb. $C_8H_{14}O(CONHC_6H_4.CH_3)(CO_2H)$ (F. 125—126°, Krystalle aus einem Gemisch von Ä. und Methylalkohol). — 6. Die Verb. $C_8H_{14}O(CONHNH.C_6H_5)(CO_2H)$ (F. 110°, Nadeln aus Ä.), mittels Phenylhydrazin. — 7. Ammoniakgas bewirkt wahrscheinlich die Entstehung eines Gemenges des Amids, $C_8H_{14}O(CONH_2)(CO_2H)$, und des Ammoniaksalzes $C_8H_{14}O(CONH_2)(CO_2NH_4)$. — Beim Destillieren der Amide $C_8H_{14}O(CONHR)(CO_2H)$ resultierten keine Imide, sondern verlief die Zers. nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}O(CONHR)(CO_2H) = NHR + C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O = NHR + CO + CO_2 + C_8H_{14}O.$$

Die bei der Destillation der Cineolsäure neben dem Anhydrid unter CO_2-Abspaltung sich bildende einbasische Säure $C_9H_{16}O_3$ liefert den *Methylester* $C_8H_{15}O.CO_2CH_3$ (K. 125° bei 13 mm). — Das beim Überhitzen von Cineolsäureanhydrid quantitativ auftretende Spaltungsprodukt $C_8H_{14}O$ wird nicht nur durch wasserentziehende Mittel (**90**. II. 514), sondern auch beim Erhitzen (am besten gegen 150°, Rohr) mit verd. Schwefelsäure in m-Xylol verwandelt. (A. **271**. 20—27. 5/7. [3/5.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

J. H. Long, *Beobachtungen über amerikanisches Menthol.* Das amerikanische Menthol unterscheidet sich äuſserlich von dem japanischen dadurch, daſs dieses in kleinen Prismen, jenes in langeln Nadeln krystallisiert. Eine Probe amerikanischen Menthols wurde geschmolzen, mit W. bei 60—70° geschüttelt, dadurch von einem in geringer Menge beigemischten unl. Körper befreit und darauf unter vermindertem Druck destilliert. D^{20}_4. der Krystalle ist 0,890, $D^{44.6}_4$. des geschmolzenen Menthols 0,8810, F. = 42,3°, K^{742}. 212,5° (korr.). Die Drehung des Menthols in alkoh. Lagg. bei 20° läſst sich für die Konzentrationen mit 8—70% Menthol durch die Gleichung ausdrücken:

$$[\alpha] = 48{,}247 + 0{,}011108q + 0{,}00001870q^2,$$

wo q den Prozentgehalt der Lsg. an A ausdrückt. Für Lagg. in Bzl. gilt die Gleichung:

$$[\alpha] = 49{,}495^0 = 0{,}025634q + 0{,}0008403q^2 - 0{,}00001102q^3,$$

und für Lsgg. in Eg.:

$$[\alpha] = 47{,}711 + 0{,}006386q + 0{,}00007142q^2.$$

Das geschmolzene Menthol hat bei 46° $[\alpha]_D = -49{,}86^0$.

Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften des amerikanischen mit denen des japanischen Menthols ergab nur sehr geringe Unterschiede, die vielleicht auf einer kleinen Beimengung von Menthon beruhen. (JACh. **14**. 149—59. Chicago. Mai.)

BODLÄNDER.

Ad. Claus, *109. Über die quaternären Ammoniumbasen der Chinolinreihe.* Vf. und HOWITZ (**92**. I. 750) war es gelungen, aus den Alkylaten bestimmter Chinolinderivate, besonders des ana-Oxy-p-chlorchinolins und des p-Methoxychinolins die beiden beschriebenen Arten von quaternären Ammoniumbasen beliebig zu erhalten: nämlich das in Ä. unl. Ammoniumhydroxyd durch Umsetzung mit Silberoxyd und das in Ä. ll. Alkylenchinolinium durch Umsetzung mit Alkalien. Beide Basenarten unterscheiden sich z. B. in der Oxydierbarkeit, in der Fähigkeit, Alkoholate zu bilden, und beide führen in ihren Salzen wieder zu den gleichen Alkylaten. Das mittels Silberoxyd erhaltene Ammoniumhydroxyd wird durch Kalilauge in die andere in Ä. l. Base übergeführt, und liegt daher der Gedanke nahe, daſs auch bei Einw. von Alkalien auf die Alkylate der Chinolinreihe zuerst die in Ä. unl. quaternären Ammoniumhydroxyde gebildet und dann weiter in die in Ä. l. Basen (Alkylidenchinoline) umgewandelt werden. Hierfür spricht das Verhalten des Jodmethylats des ana-Nitro-γ-bromchinolins Alkalien gegenüber. Beim Eintragen des Jodmethylats (lauwarme wss. Lsg.) in 10—20%ige Natron- (oder Kali-)lauge resultiert eine rote Lsg., aus der sich nur hellgelbe, in Ä. l., aber in Alkalien nicht wieder l. Nadeln einer Ammoniumbase ausscheiden. Nimmt man dagegen ca. 40%ige Natronlauge, so scheiden sich zunächst dunkelrote Blättchen, wohl das Natriumsalz des primär entstandenen Ammoniumhydroxydes, aus, welche nach einiger Zeit in obige gelbe Nadeln übergehen. Letzteres geschieht auch durch Verdünnen der Alkalilauge mit W. und ferner beim Durchschütteln mit Ä. oder Bzl. — Ähnliche Vorgänge findet man, wenn auch nicht so deutlich, bei den Alkylaten des p-Nitrochinolins, des ana-Nitrochinolins, des γ-Bromchinolins. — Die in Ä. l. Alkylenbasen liefern bei Zutritt der Luft, bezw. Behandeln mit Ferridcyankalium Oxydationsprodukte (meist unl. in verd. Säuren), welche mit denjenigen sogenannten Laktamäthern (Chinolonen) identisch sind, die durch Umlagerung aus den Alkyläthern der entsprechenden Carbostyrile erhalten werden, und sind daher durch Anfnahme von einem Atom Sauerstoff pro Molekül der Alkylenammoniumbase entstanden. Die Oxydation dieser Alkylenchinoliniumsbasen verläuft also nicht analog jener der Alkylencinchoninsäuren. Nach DECKER wird Methylen-γ-bromchinolinium zu γ-Bromchinolinmethyllaktamäther oxydiert, während aus Methylencinchoninsäure die Methylencinchoxinsäure als Oxydationsprodukt resultiert. Es ergiebt sich hieraus und aus anderen Beobachtungen, daſs durch den Eintritt bestimmter Reste (hier die COOH-Gruppe) an bestimmte Stellen des Chinolinmoleküls unter Umständen die Reaktionsfähigkeit des letzteren wesentlich verändert wird. So vermag das Vorhandensein eines Hydroxylrestes im Chinolin sogar jede Oxydation der beschriebenen Art zu verhindern, wenn dieser Rest den richtigen Platz einnimmt. Dieses ist z. B. bei dem p-Oxychinonlinchlormethylat der Fall, welches durch Erhitzen mit alkal. Ferridcyankaliumlsgg. nicht verändert wird. Während die aus den Alkylaten des p-Oxychinolins mittels Alkalien gewonnenen beständigen Ammoniumoxydhydrate durch Luft oder Ferridcyankalium nicht oxydiert werden, geht diese Oxydation bei den in Ä. l. Alkylenchinolinen leicht und glatt vor sich, und ist hierdurch der Unterschied der beiden Arten von Chinolinammoniumbasen scharf gekennzeichnet. Hier einschlagende

Oxydationsverss. wurden von Elbs mit elektrolytisch sich entwickelndem Sauerstoff ausgeführt, indem der elektrische Strom durch die Alkylsulfate (wss. Lsg.) der verschieden substituierten Chinoline geleitet wurde. Oxydiert wurden auf diese Weise: γ-Bromchinolinmethylsulfat, o-Oxychinolinmethylsulfat; nicht oxydiert wurde dagegen: p-Oxychinolinmethylsulfat. — Hinsichtlich der Bildung der Alkoholate zeigt es sich, daſs manche der in Ä. l. Ammoniumbasen (ob alle, ist noch nicht nachgewiesen) solche bilden, während dieses bei den in Ä. unl. aus den Alkylaten des p-Oxychinolins derivierenden nicht der Fall ist (Claus und Howitz). Mit der Hydroxylgruppe der quaternären Ammoniumhydroxyde ist demnach die Fähigkeit der Bildung von derartigen Alkoholaten nicht verbunden, und wird dadurch die Definition des Vfs. von den in Ä. l. Alkylenchinoliniumbasen sehr wahrscheinlich. — Schlieſslich bespricht Vf. die Ammoniumbase des Phenylacridins, welche im Vergleich zu den beiden Arten von quaternären Chinoliniumbasen eine Art vermittelnde Stellung einnimmt. Dieselbe ist auch beim Erhitzen sehr beständig und wird nicht zu einem Laktamäther oxydiert, liefert aber Alkoholate und ist l. in Ä., Bzl. etc. — Daſs obige verschiedene Eigenschaften dieser Ammoniumbasen nicht durch den kleineren oder gröſseren Kohlenstoffgehalt oder durch andere Bindungen am Kohlenstoffkern, sondern jedenfalls vorwiegend, wenn nicht allein, von der Bindung abhängen, durch welche die fünfte Valenz des Ammonstickstoffes gesättigt ist, zeigt sich darin, daſs z. B. aus dem ana-Oxychinolinjodmethylat etc. (s. o.), sowohl die in Ä. l. als auch die in Ä. unl. Ammoniumbase erhalten werden kann. (Jpr. [2.] **46**. 106—28. 26/7. [Juli] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

J. E. de Vrij, *Über das amorphe Chinaalkaloid.* Vf. vertritt die Ansicht, daſs das amorphe Chinaalkaloid (*Chinoidin*) nicht ein Zersetzungsprod. der festen Chinabasen darstellt, sondern vielmehr das ursprüngliche Material ist, aus dem jene sich aufbauen, denn es tritt in jungen Pflanzen bereits vor denselben auf. Es besitzt eine gröſsere Sättigungskapazität als Chinin, mithin ein kleineres Molekulargewicht, welches danach ungefähr 238 sein dürfte. (NedPh. 1892. 196—98. Juli.) Muhlert.

Pietro Bartolotti, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylhydrocotoin und Methylprotocotoin.* Eine vorläufige Mitteilung der Resultate dieser Arbeit haben Ciamician und Silber bereits in ihrer Arbeit, über die **92**. I. 751 referiert wurde, gegeben. Durch Behandlung mit Phosphorchlorid geben Hydrocotoin u. Protocotoin die Verb. $C_6HCl_3(OCH_3)_2$ und Methylhydrocotoin und Methylprotocotoin die Verb. $C_6Cl_3(OCH_3)_3$. Diese letzte Verb. lieſs sich zu dem Trimethyläther des Phloroglucins reduzieren und ist also der Trimethyläther des Trichlorophloroglucins. Die Verb. $C_6HCl_3(OCH_3)_2$ ist demnach unzweifelhaft der Dimethyläther des Trichlororcins. (Gz. **22**. 498—503. 7/7.) Sachsse.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Konstitution der in der Cotorinde enthaltenen Substanzen.* (Gz. **22**. 461—92. 7/7. — C, **92**. I. 751.) Sachsse.

O. Hesse, *Zur Kenntnis einiger Solanaceenalkaloide.* Gewisse in den Solanaceen vorkommende Alkaloide liefern bei der Spaltung durch Basen oder Säuren auſser fl. Basen Tropasäure oder Abkömmlinge derselben und zeigen dadurch eine Beziehung zu einander. Da einige dieser Alkaloide in der Heilkunde weite Verwendung finden, die käuflichen Präparate hin und wieder aber in ihren Eigenschaften nicht ganz mit den in der Litteratur angegebenen übereinstimmen, untersuchte Vf. dieselben von neuem und erhielt folgende Resultate: 1. *Atropin* (F. 115,5°, weiſse Nadeln, resp. glänzende Prismen aus Chlf., $[\alpha]_D = -0{,}4°$ bei p = 3,22 und t = 15° in absolutem A.), aus reinem käuflichen Sulfat durch Lösen in W., Übersättigen mit NH_3 und Ausschütteln mit Chloroform. Derivate: a. *Neutrales Sulfat*, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4 + H_2O$ (lange glänzende Nadeln, $[\alpha]_D = -8{,}8°$ in wss. Lsg. bei p = 2 und t = 15°). Die

im Handel vorkommenden untersuchten Präparate enthielten mit Ausnahme eines noch etwas Hyoscyaminsulfat, das sich aus der absoluten alkoh. Lsg. bei Zusatz von Ä. bis zur milchigen Trübung neben Atropinsulfat in mattweifsen, noch Atropinsulfat enthaltenden Krystallaggregaten ausscheidet. — b. *Platinsalz* (F. 197–200°, Tafeln, wasserfrei). — c. *Goldsalz* (F. 138°, Blättchen, resp. krystallinische M. mit bis 3° niedrigerem F.). — d. *Neutrales Oxalat*, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2C_2O_4H_2$ (F. 176°, Prismen, wl. in h. absolutem A.), aus der Lsg. der Base in Aceton mittels äth. Oxalsäurelsg. (tropfenweise, nicht überschüssig). — 2. *Hyoscyamin*, $C_{17}H_{23}NO_3$ (F. 108,5°, weifse Nadeln aus Chlf., $[\alpha]_D = -20{,}3°$, in absolutem A. bei $p = 3{,}22$ und $t = 15°$), erhalten wie Atropin aus dem Sulfat. Derivate: a. *Neutrales Sulfat*, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2SO_4H_2 + 2H_2O$ (F. 201°, weifse Nadeln, ll. in W., h. A., unl. in Ä., $[\alpha]_D = -23{,}6°$ für das entwässerte Salz in wss. Lsg. und $p = 2$, $t = 15°$). — b. *Platinsalz*, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2PtCl_6H_2$ (F. 206°, orangefarbene Prismen). — c. *Goldsalz*, $C_{17}H_{23}NO_3$. $AuCl_4H$ (F. 159°, goldglänzende Blättchen. — d. *Neutrales Oxalat*, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2C_2O_4H_2$ (F. 176°, Prismen), wie das analoge Atropinsalz erhalten. — 3. *Atropinum naturale* oder natürliches Atropin (F. 109°, weifse Nadeln, $[\alpha]_D = -16{,}2°$) wird unmittelbar aus der Belladonnawurzel gewonnen u. kommt als Sulfat Atropin. sulfur. purissimum und unter anderen Bezeichnungen in den Handel. Ein Präparat bestand aus 68,2 Teilen Hyoscyamin- und 31,8 Teilen Atropinsulfat, wie sich aus der optischen Analyse ergab.

Ist x = Menge von Atropinsulfat in der Gewichtseinheit, y = Menge des Hyoscyaminsulfats in der Gewichtseinheit, ferner a und b deren Drehungsvermögen für gleiche Konzentration der Auflösungen in dem gleichen Lösungsmittel, c das Drehungsvermögen des untersuchten wasserfreien Sulfats, so ergiebt sich:

$$y = \frac{c - a}{b - a} \quad \text{und} \quad x = 1 - \frac{c - a}{b - a}.$$

Das Verlangen der Pharmakopöe, dafs das Sulfat aus dem bei 115,5° schm. Alkaloid dargestellt werden soll, ist nicht zu billigen, da das von der Natur gelieferte Alkaloid, mag es nun das eine oder andere oder ein Gemisch beider sein, dem gleichen Zweck entspricht. — 4. *Hyoscin*, $C_{17}H_{21}NO_4$ (F. gegen 55°, harte, firnisartige, durchsichtige M. aus Chlf., zll. in W., sll. in Ä., Chlf., A., $[\alpha]_D = -13{,}7°$ bei $p = 2{,}65$, $t = 15°$ in absolutem A.), aus dem Hydrobromid auf analogem Wege wie die obigen Alkaloide gewonnen, wird aus den wss. Lsgg. durch NaOH u. NH_3 gefällt. Derivate: a. *Chlorhydrat*, giebt das *Goldsalz*, $C_{17}H_{21}NO_4.AuCl_4H$ (F. 198° unter Zers., gelbe Nadeln aus h. wss. Lsg.). — b. *Bromhydrat*, $C_{17}H_{21}NO_4.HBr + 3H_2O$ (rhombische, glasglänzende Krystalle, ll. in W., A., $[\alpha]_D = -22{,}5°$ bei $p = 4$, $t = 15°$ in wss. Lsg.). — c. *Jodhydrat*, $C_{17}H_{21}NO_4.HJ$. — d. *Pikrat*, $C_{17}H_{21}NO_4.C_6H_2(NO_2)_3O$. — Es ist demnach die von LADENBURG für Hyoscin gegebene Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ unrichtig. — Hyoscin spaltet sich durch Einw. von konz. Salzsäure 80—100° in *Tropidsäure* und *Oscin*, $C_8H_{13}NO_2$, welch letzterer Base LADENBURG den Namen Pseudotropin mit der Formel $C_8H_{15}NO$ gegeben hatte. (LADENBURG erhielt aus Hyoscin direkt Tropasäure.) Die *Tropidsäure*, $C_{18}H_{18}O_5$ (ein teilweise krystallisierendes Öl), geht beim Erhitzen mit W. in Atropasäure nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{18}O_5 = 2C_9H_8O_2 + H_2O$$

über. *Oscin*, $C_8H_{13}NO_2$ (F. 104,5°, K. 242°, farblose Rhomboëder und kurze Prismen aus Chlf., ll. in W., aus den Salzen durch NaOH ölig ausgeschieden), giebt folgende Derivate: a. *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_8H_{13}NO_2)_2PtCl_6H_2 + H_2O$ (F. 200—202° unter Zers.; das W. entweicht bei 110°, anscheinend rhombische, orangerote Prismen aus konz. wss. Lsg.); b. *Methyljodidverbindung*, $C_8H_{13}NO_2.CH_3J$ (farblose, rhomboëdrische Krystalle, sll. in W.); c. *Benzoyloscin*, $C_{15}H_{17}NO_4$ (F. 59°, farblose Nadeln, ll. in

Chlf., Ä. u. A.), mittels Benzoësäureanhydrid. — 5. *Scopolamin*, welches zuerst von Bender aus Scopolia atropoïdes abgeschieden wurde, ist identisch mit *Hyoscin* (s. o.). — 6. *Atropamin*, vom Vf. aus der Belladonnawurzel erhalten, wird vom Atropin und Hyoscyamin durch Fällung aus der essigsauren Lsg. mittels Kochsalz getrennt, giebt ein bei 203—204° unter Zers. schm. *Platinsalz* (blafsgelbe Schüppchen aus k. konz. wss. Lsg.) und liefert bei der Spaltung *β-Tropin* (F. 60—61°, farblose Nadeln aus Chlf., ll. in W.; verdunstet rasch bei 53°; liefert ein bei 187° unter Zersetzung schm. Chloroplatinat). — β-Tropin unterscheidet sich vom Tropin hauptsächlich durch den F. der Platinsalze und die gröfsere Flüchtigkeit. — 7. *Belladonnin*, resp. dessen *Chlorhydrat* (amorph) wird quantitativ aus salzsaurem Atropin gewonnen, wenn dessen mit ganz wenig Salzsäure angesäuerte Lsg. wiederholt bei ca. 80° abgedunstet wird. Der Spaltung des Atropaminchlorhydrats beim Erwärmen mit konz. Salzsäure geht die Umwandlung in Belladonnin voraus, welches direkt durch Kochsalz als Chlorhydrat ausgeschieden werden kann. — 8. *Apoatropin* (F. 60—62°, Nadeln), erhalten u. a. von Pesci aus Atropin mittels Salpetersäure, unterscheidet sich von dem Atropamin dadurch, dafs es mittels verd. Salzsäure entsteht, während Atropamin hierbei in Belladonnin verwandelt wird, ferner durch folgende Derivate: a. *Chlorhydrat* (F. 237—239°, Blättchen); b. *Platinsalz* (F. 212—214°, Schüppchen); c. *Goldsalz* (F. 110—111°, Nadeln). (A. **271**. 100—26. 5/7. [22/4.].) Wachter.

Raoul Varet, *Über einige neue Verbindungen des Piperidins.* Beschrieben werden die Verbb. (vgl. die Arbeit Vfs. über Pyridinverbb. **91**. I. 587. 803): 1. *Piperidinsilberjodid*, $AgJ.C_5H_{11}N$; 2. *Piperidinsilberbromid*, $AgBr.2C_5H_{11}N$; 3. *Piperidinsilberchlorid*, $AgCl.2C_5H_{11}N$; 4. *Piperidinsilbercyanid*, $AgCN.2C_5H_{11}N$. Piperidin, eine sekundäre Base, liefert mit Ag-Salzen weit beständigere Verbb. als die tertiäre Base Pyridin. Während für das Pyridin die Verbindungsfähigkeit mit Ag-Salzen wächst vom Chlorid zum Bromid und zum Jodid, ist bei dem Piperidin die Reihenfolge die umgekehrte. AgCl bindet 2 Mol. $C_5H_{11}N$, die Verb. von AgCl mit C_5H_5N ist dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig. AgBr u. AgCN binden 2 Mol. $C_5H_{11}N$, dagegen nur 1 Mol. C_5H_5N; AgJ endlich bindet von jeder der beiden Basen nur 1 Mol. (Cr. **115**. 335—37.) Hefelmann.

Fritz Obermayer, *Über Xanthoproteïn.* (Vorläufige Mitt.) Die Arbeit betrifft den aromatischen Teil des Eiweifsmoleküls. Der erste Teil der Unters. bezieht sich auf die Ermittelung der Anzahl der Nitro- oder Nitrosogruppen durch Titration mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. und auf den hierbei entstehenden nitrierten Eiweifskörper. Zur Abtrennung des nitrierten aromat. Anteils des Eiweifskörpers wurden Spaltungs- und Fütterungsverss. mit Xanthoproteïn angestellt. Durch Spaltung mit sd. HCl wurde ein tief dunkelbraunes Prod. erhalten, das nach 1 Monat kryst. erstarrte. Ä. entzog dem noch nicht näher unters. Gemisch eine sehr geringe Menge einer braunen Substanz, die aus Ä. in verd. KOH-Lsg. übergeht u. diese braun färbt. Frisch gefälltes Xanthoproteïn wurde mit Pepsin u. 0,4%ig. HCl bei 37° leicht u. vollständig verdaut. Aus der resultierenden intensiv gelben Fl. wurde durch Neutralisieren ein gelber Nd. und im Filtrat desselben durch Aussalzen mit NaCl und Ansäuern mit HCl gelbgefärbte Hemialbumose erhalten. Fütterungsverss. an einer weifsen Ratte machen es wahrscheinlich, dafs im Organismus der nitrierte Anteil des Eiweifsmoleküls abgespalten wird. Schwach saure und schwach alkal. Xanthoproteïnlsgg. werden durch Mikroorganismen schnell zers. (CPh. **6**. 300—1. Wien. Lab. f. med. Chem. d. Univ.) Hefelmann.

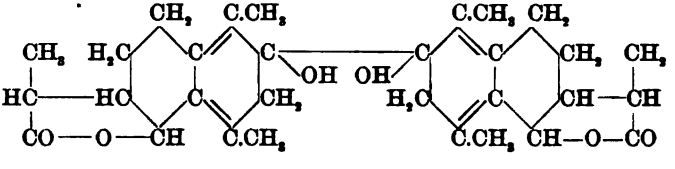
Eduard Heckel und **Fr. Schlagdenhauffen**, *Über die genetischen Beziehungen zwischen den Harzen und Gerbsäuren vegetabilischen Ursprungs. (An Gardenia und Spermolepis gemachte Beobachtungen.)* Einzelne Arten von Gardenia scheiden Harze aus, welche zu den Tanninsubstanzen in enger Beziehung zu stehen scheinen.

Das Harz giebt mit Ferrochlorid eine grüne Färbung und mit Uranacetat eine Rötung; seine Lsg. in Ä., Aceton oder A. verhalten sich ähnlich wie Tanninlsgg. Die Elementarzusammensetzung weicht von derjenigen anderer Harze ganz wesentlich ab (sie liefert 52,96% C, 6,26% H und 40,77% O), stimmt aber mit derjenigen einer Anzahl von Tanninen überein. Das Gardeniaharz ist ähnlich, wie das Chinotannin zusammengesetzt.

Ähnlich steht es mit der Ausschwitzung von Spermolepis gummifera, einer Myrtacee; das Harz besteht aus 55,99% C, 5,11% H und 38,89% O. Die Zus. hat also Ähnlichkeit mit anderen Gerbstoffen, z. B. mit Kaffeegerbsäure. In seinem chemischen Verhalten gleicht es aber dem Eichengerbstoff. Diese Thatsachen deuten auf eine enge genetische Beziehung zwischen Harzen und Gerbstoffen hin. (JPCh. [5.] **26**. 152—55. 15/8.) PROSKAUER.

Giovanni Sani, *Das ätherische Öl von Cochlearia Armoracia.* Das Öl präexistiert nur in geringer Menge in der Wurzel, bildet sich aber in gröfserer Menge bei Behandlung mit W. durch eine Art Gärung eines in der Wurzel enthaltenen Glykosids. Man digeriert die feingepulverte Wurzel 24 Stunden lang mit W. bei 35—40° und zieht dieselbe dann mit Ä. aus. Bei dessen Verdampfung bleibt das Öl, mit etwas freiem Schwefel gemischt, als bräunliche, unangenehm riechende Fl. zurück. Bei der Dest. geht diese Fl. zum gröfsten Teile zwischen 150—151° über und giebt ein bewegliches, farbloses, stark lichtbrechendes Öl von knoblauchartigem Geruche, das sich an der Luft und namentlich am Lichte gelb färbt. D. 1,038, Zus. C_4H_5NS. Um dieses Resultat zu kontrollieren, wurde aus dem Öle durch Einw. von Ammoniak ein Schwefelharnstoff hergestellt. Das durch Krystallisation aus A. gereinigte Prod. bildete glänzende, farblose Prismen, die bei 70° schm. und die Zus. $C_4H_8N_2S$ hatten. Es entspricht dies der Zus. des Thiosinamins, womit auch die von ARTINI bestimmten krystallographischen Konstanten im Einklange standen. Das äther. Öl von Cochlearia besteht somit aus Allylsenföl. (RAL. [5.] **1**. II. 17—18. [3/7.*].) SACHSSE.

G. Grassi-Cristaldi, *Reduktionsprodukte des Santonins.* Bekanntlich geben die fetten und aromatischen Ketone mit nascierendem Wasserstoff Kondensationsprodukte, Pinakone, die sich im allgemeinen durch das Schema RR′ : C——C : RR′ darstellen lassen. Das Santonin verhält sich mit Zink und Essigsäure wie ein wahres Keton, d. h. der Ketonsauerstoff wird in Hydroxyl umgewandelt, und es kondensieren sich zwei Moleküle unter Bildung eines Glykolderivates:



Unter den obwaltenden Umständen ist es aber nicht möglich, das fragliche Pinakon zu isolieren, weil die alkoh. Hydroxyle sich in der Nähe von CH_2 befinden und daher in Form von H_2O austreten, so dafs eine Verb. entsteht, deren Formel aus der vorstehenden leicht durch Herausnahme der beiden Hydroxyle und je eines H-Atoms der benachbarten CH_2-Gruppen gefunden wird. Diese Verb., die Vf. *Santonon* nennt, behält die Eigenschaften eines Laktons u. verwandelt sich durch Einw. von Alkalien leicht in eine hinreichend beständige Säure, die *Santononsäure*. Diese wird durch Säuren leicht in ein mit dem ersten isomeres Lakton zurückverwandelt, das sich aber von diesem durch seine Löslichkeit, seinen F. und sein Rotationsvermögen unterscheidet, das *Isosantantonon*. Diesem neuen Lakton, das man auch

direkt durch Verstärkung der Konzentration der Essigsäure erhalten kann, entspricht eine zweibasische Oxysäure, die *Isosantononsäure*.

Santonon, $C_{30}H_{24}O_4$, bildet eine weiſse, seidenglänzende Substanz, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. etc., rechtsdrehend $\alpha_D = +129{,}46$. *Santononsäure*, $C_{30}H_{38}O_6$. Man l. am besten das Santononon in einer warmen Barytlsg., entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, filtriert und setzt dem k. Filtrate Essigsäure zu. Es entsteht ein körniger Nd., der ausgewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und zuletzt aus absolutem A. umkrystallisiert wird. F. 215—216°, wobei deutliche Gasentwickelung eintritt. Das Silbersalz, $C_{30}H_{36}O_6Ag_2$, wird durch doppelte Zers. des Ammoniaksalzes erhalten. Die Santononsäure ist in W. unl., in A. ll., α_D in alkoh. Lsg. = +37,08. Durch Behandlung der Säure mit Essigsäureanhydrid erhält man das Santonon zurück. Führt man aber die Entwässerung mit Schwefelsäure aus, so erhält man statt des Santonons das *Isosantonon*, das aus A. nicht krystallisiert, sondern sich in Form von Warzen abscheidet. F. 280° unter Zers. Es unterscheidet sich von dem Santonon durch seine Löslichkeitsverhältnisse, und dadurch, daſs es linksdrehend ist, α_D in essigsaurer Lsg. = —264,70. Das Isosantonon kann, wie oben bemerkt, auch direkt erhalten werden, wenn man Santonin mit 70%ig. Essigsäure und Zinkpulver reduziert. Um hieraus die *Isosantononsäure* zu erhalten, verfährt man ähnlich wie bei der Darst. der Santononsäure mit Barytwasser. Frisch bereitet schm. die Isosantononsäure bei 167—168°, erhöht man die Temperatur, so wird die geschmolzene M. bei 200° wieder fest, um dann abermals bei 280° zu schm. Überläſst man die Isosantononsäure einige Zeit sich selbst, so verliert sie ihre Acidität, zum Unterschied von der Santononsäure, u. verwandelt sich vollständig in Isosantonon. Das Silbersalz der Isosantononsäure, durch doppelte Zers. erhalten, ist $C_{30}H_{36}O_6Ag_2$. Die Salze der Säure sind in wss. Lsg. sehr unbeständig und erleiden auch bei gewöhnlicher Temperatur hydrolytische Zers. Die Lsg. des Barytsalzes trübt sich nach einiger Zeit und scheidet einen aus dem Lakton u. Ba-Carbonat bestehenden Nd. ab. Die durch Lsg. der Säure in wenig überschüssigem Ammoniak bereitete Lsg. des Ammoniaksalzes giebt, schwach erwärmt, einen reichlichen, erst gelatinösen, dann körnigen Nd. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die Lsg. einige Zeit klar, aber im Verlaufe einiger Tage scheidet sich die Isosantononsäure als Kieselsäure ähnliche Gallerte ab und wird nach und nach in Lakton umgewandelt. Die Isosantononsäure ist linksdrehend, α_D in alkoh. Lsg. = —40,39. (RAL. [5.] 1. II. 62—69. [17/7.*].) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. O'Sullivan, *Die hydrolytische Wirkung der Hefe.* (JCh. **61**. 593—605. — C. **92**. II. 222.) ARENDT.

Chr. Grönlund, *Eine neue Torulaart und zwei neue Saccharomycesarten.* I. *Torula Novae Carlsbergiae.* Die Torulaart findet sich in Gärbottichen, besonders gegen Ende der Hauptgärung, sowie in der Luft der Brauerei. In steriler Würze zeigten sich, besonders an der Oberfläche, mehrere lange Zellen; im Bodensatze waren runde und ovale Zellen. Die Würze gärt bei 25° C. stark, wird dunkler, ihr Geschmack unangehm bitter. Wenn auch diese Torulaart keinen Schaden in den Brauereien thut, so könnte doch die Gefahr vorhanden sein, daſs sie den Geschmack des Bieres nachteilig beeinfluſste.

II. Die beiden Saccharomycesarten, *Sacchar. Ilicis* und *Aquifolii* fanden sich auf den Früchten von Ilex. Aquifolium. Die erstere entwickelt sehr leicht Endosporen, die sich zwischen 36—37° u. bei 9,5° in 22 Stdn., bezw. 20 Tagen bilden. Sie ist eine Unterhefeform, die nur bei starkem Luftzutritt und gleichzeitiger Züchtung

bei einer ziemlich hohen Temperatur Obergärung bewirkt. Nach längerem Stehenlassen in Kolben mit Bierwürze bilden sich Häute mit etwas langgestreckten Zellen, deren Aussehen von dem der normalen Bodensatzhefe verschieden ist. Die Vergärung verläuft langsam, die Würze wird dunkler, und die angegorene Fl. hat einen unangenehmen Geschmack. Auf der Oberfläche von Gelatine oder Würze nehmen die Kulturen ein mehr lichtes Aussehen an.

Sacchar. Aquifolii ist eine Oberhefeform, bildet viel schwerer Sporen als S. Ilicis; die Sporen haben Vakuolen, entwickeln sich bei 28°, bezw. 10° in 29 Stunden, bezw. 15 Tagen. Die Würze, in der sie gezüchtet wird, bekommt eine dunklere Farbe, und das Bier hat einen unangenehmen Geschmack. Während die beiden Saccharomycesarten geneigt sind, Rohrzucker zu invertieren, ist dieses in geringem Grade bei der Torulaart der Fall. Alle drei vergärten von dem durch Invertieren gebildeten Invertzucker nur den Traubenzucker. Die Saccharomycesarten geben die gröfste Menge A. in Rohrzuckerlsgg., weniger A. mit Dextrose, noch weniger mit Maltose und gar keinen mit Dextrin. Die Torulaart erzeugt den meisten A. aus Dextrose und vermag Dextrine nicht zu vergären. Letztere ist zur Säurebildung mehr geneigt als die beiden Saccharomycesarten, und alle drei bilden eine gröfsere Menge Säure in der Dextrose- und Rohrzucker-, als in der Maltoselsg. In gewöhnlicher Brauerwürze gab die Torulahefe den meisten A. (4,68 Volumprozente), sodann folgt S. Aquifolii (mit 3,71 Vvlumprozenten A.) u. S. Ilicis (mit 2,78 Volumprozenten A.). (ZBr. **15**. 280—83. 289—90. 297—99. Neu-Carlsberger Lab.) PROSKAUER.

C. J. Lintner, *Über den schützenden Einfluſs der Stärkeumwandlungsprodukte gegenüber der Diastase bei höheren Temperaturen.* Vf. hat in seinen früheren Abhandlungen (**88**. 1319) darauf hingewiesen, daſs Diastase bei Ggw. von Stärke durch Temperaturen von 55—65° weniger geschädigt wird, als bei Abwesenheit der letzteren. Diese Schutzkraft liegt hauptsächlich darin, daſs durch die Ggw. der Stärke der Diastase die fermentative Thätigkeit ermöglicht ist. Diese wäre demnach das schützende Moment. Zu der gleichen Auffassung bekennt sich AD. MAYER (**82**. 484) hinsichtlich des Invertins; Lsgg. desselben für sich allein werden schon bei Wärmegraden geschädigt, die ihnen in voller Thätigkeit begriffen nichts schaden. Die weiteren Schlüsse MAYER's beziehen sich auf die Theorie des Fermentprozesses und erklären auch das Verhalten der Diastase. (ZBr. **15**. 300—1. 12/8.) PROSK.

G. Daccomo und **P. L. Tommasoli**, *Ein Verdauungsferment in Anagallis arvensis.* Vff. haben in dieser Pflanze ein Eiweifs verdauendes Ferment gefunden, das mit W. ausgezogen und aus der wss. Lsg. durch A. gefällt wurde. Stärke wird durch dieses Ferment nicht verändert. (ACF. **16**. 20—25. Juli. Modena. Pharm. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Percy F. Frankland und **John Mac Gregor**, *Die Vergärung von Arabinose durch den Bacillus aethaceticus.* Die Prodd. sind qualitativ dieselben, wie bei Vergärung von Glycerin durch denselben Pilz (**89**. II. 1027), nämlich Äthylalkohol, Essigsäure, CO_2, Wasserstoff und Spuren von Bernsteinsäure, nebst einer anderen Säure, deren Natur noch nicht festgestellt wurde. Fand die Gärung in einem durch einen Quecksilberverschluſs abgesperrten Rohr statt, so findet sich unter den Gärungsprodd. eine beträchtliche Menge Ameisensäure. Von CO_2 und Wasserstoff entwickelten sich gleiche Voll. Nimmt man an, daſs beide Gase sekundär aus Ameisensäure entstanden sind, so ist das Verhältnis der im geschlossenen Raume entwickelten Substanzen: $3C_2H_6O : 3C_2H_4O_2 : 4CH_2O_2$. Bei Vergärung im offenen, nur durch einen Baumwollpfropfen abgesperrten Glasrohr war das Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure: $2C_2H_6O : 3C_2H_4O_2$. Es überwiegt demnach bei Vergärung von Arabinose das Verhältnis von Essigsäure zu Alkohol dasjenige bei der Vergärung von Dextrose und

noch mehr dasjenige bei der Vergärung von Mannit und Glycerin, ist aber kleiner als bei der Vergärung von Glycerinsäure. (LChS. [16/6.]; ChN. **66**. 33.) BODL.

A. L. Kotz, *Nachweis und Reinkultur von Typhusbacillen im Brunnenwasser.* Mit Hilfe des von SHIMER (**92**. II. 543) angegebenen Apparates gelang es dem Vf., in einem Brunnenwasser, von welchem 6 vom Typhus befallene Personen genossen hatten, Typhusbacillen direkt auf dem Objektglas nachzuweisen; die Züchtung von Reinkulturen mifslang zuerst wegen der grofsen Anzahl von verflüssigenden Pilzen, und sie konnte erst durchgeführt werden, als die Kulturen nach der Methode von CHAUTEMESSE und WIDAL mit einigen Tropfen einer 5%igen Karbolsäure versetzt wurden. Der Vf. empfiehlt diese Methode der Reinkultur in allen Fällen, wo saprophytische Organismen zugegen sind; es ist zweckmäfsig, mehrere Kulturen mit wechselnden Mengen Karbolsäure zu versetzen, um sichere Resultate zu erhalten. (JACh. **6**. 257—59.) BODLÄNDER.

L. Hugounenq, *Untersuchung über den Durchgang von Caseïnlösungen durch Porzellan.* Porzellanfilter lassen ungleichmäfsig albuminoide Substanz durchpassieren. „Asbestporzellan" ist leichter durchlässig als die Biscuitkerzen von CHAMBERLAND. Einige Eiweifsstoffe bilden auf der äufseren Oberfläche der Kerzen einen Überzug, welcher indessen nicht vollkommen in den Poren derselben fixiert ist. Nur eine kleine Menge von Albumin wird direkt in den Poren festgehalten und widersteht auch dem Waschen mit W. So kann es geschehen, dafs bei Bestimmungen von Albuminlsgg. 12—15% Verluste entstehen. Das „Asbestporzellan" scheint weniger zu fixieren, als die Chamberlandkerze. Die Filtration albuminoider Stoffe durch Porzellan ist ferner abhängig von der Art der Albumine; so z. B. ging von dem durch Essigsäure fällbaren Caseïn der dritte Teil hindurch. Die Asbestfilter oder gewöhnlichen Porzellanfilter lassen das fällbare Caseïn nur hindurch, wenn die Alkalität, in H_2SO_4 ausgedrückt, 1,5 g pro Liter beträgt, und selbst bei diesem Alkalitätsgrade, bleibt noch immer ein beträchtlicher Rest zurück, den man durch stärkeres Alkalisieren allerdings noch vermindern kann. Es ist auch nicht gestattet, aus der chemischen Zus. eines Nährbodens, welcher Eiweifskörper enthält, zu schliefsen, dafs derselbe nach der Sterilisation durch Filterkerzen dieselbe chemische Beschaffenheit besitzt, wie vor jener; es kommt hierbei auf die Eigenschaften und Eigentümlichkeiten der Albuminoide an. (JPCh. [5.] **26**. 109—13. 155—57. Aug. Lyon.) PROSK.

Guinochet, *Beitrag zum Studium des Toxins der Diphtheriebacillen.* Vf. will nachweisen, dafs die KOCH-LÖFFLER'schen Diphtheriebacillen auch auf eiweifsfreien Nährmedien Stoffe erzeugen, welche auf Tiere wie das Diphteritistoxalbumin (**90**. I. 807) wirken. Er hat seine Verss. derart angestellt, dafs er Diphtheriebacillen in Harn züchtete. Der durch Chamberlandkerzen filtrierte Diphtherieharn brachte bei Meerschweinchen dieselbe Wirkung hervor, wie die filtrierte Diphtheriebouillon. Letztere tötete die Tiere nur etwas schneller. Also das Diphtheritisgift ist weder ein Eiweifsstoff, noch aus Eiweifsstoffen durch die Bakterien erzeugt. Man sollte daher vorläufig davon abstehen, die Bakteriengifte zu den Fermenten oder Eiweifskörpern zu rechnen, sondern bei ihrer geringen Kenntnis sich damit begnügen, sie als Toxine zu bezeichnen. (JPCh. [5.] **26**. 116—18. 1/8.) PROSKAUER.

A. B. Griffiths, *Der Farbstoff von Micrococcus prodigiosus.* Vf. hat eine grofse Menge dieses Farbstoffes aus 500 Kulturen auf Kartoffeln mit A. ausgezogen. Verd. man diese Lsg. mit W., so fällt der Farbstoff aus. Der Nd. wurde nochmals in A. gelöst und die Lsg. bei 40° eingedampft. Die Analysen dieses Rückstandes ergaben die Formel: $C_{35}H_{56}NO_5$. Die alkoh. Lsg. des Farbstoffs zeigt zwei Absorptionsbänder, eins im Blau, das andere im Grün. Säuren färben die Lsg. karminrot, Alkalien gelblich. (Cr. **115**. 321—22. [8/8.*].) SACHSSE.

R. J. Petri und **Albert Maassen**. *Über die Bereitung der Nährbouillon für bakteriologische Zwecke.* Frisches, gehacktes, fettarmes Fleisch wird mit der nötigen Menge W. (auf 1 kg Fleisch 2 l W.) 1 Stunde stehen gelassen, darauf 3 Stunden lang bei 60° C. ausgezogen, $^1/_2$ Stunde gekocht und dann filtriert. Nach dem Erkalten wird der Säuregrad des Fleischwassers in Proben von 10—20 ccm bestimmt. In der Regel erfordern 10 ccm bis zur Lackmusreaktion 1,8 ccm, bis zur Phenolphtaleïnreaktion 3 ccm $^1/_{10}$-Normal-NaHO. Die aus dem Fleische der verschiedenen Tiere gewonnene Brühe zeigte in dieser Beziehung keine auffallenden Unterschiede. Abermaliges kurzes Erhitzen darf eine Änderung der Rk. nicht herbeiführen. Nach dem Alkalizusatze und nach der Hinzugabe von Pepton und Kochsalz muſs die Bouillon noch einige Zeit, am besten auf freiem Feuer $^1/_4$ Stunde lang gekocht und alsdann heiſs filtriert werden. Bei zu langem, bezw. zu oft wiederholtem Kochen wirkt ein Überschuſs von sekundärem oder tertiärem Alkaliphosphat auf Pepton und ähnliche Körper zersetzend ein, wodurch der Wert der Bouillon beeinträchtigt wird. Die Bouillon und die aus ihr bereiteten Nährböden müssen möglichst frisch verwendet und im Dunkeln aufbewahrt werden, da, wie Roux gezeigt hat, die Nährböden durch die gleichzeitige Einw. des Sonnenlichtes u. des Luftsauerstoffes infolge chemischer Veränderungen für das Auskeimen von Bakteriensporen ungeeignet gemacht werden. Bei einem höheren Gehalte der Bouillon an Kohlehydraten trat dieser ungünstige Einfluſs von Licht und Sauerstoff besonders deutlich hervor. Je reicher eine Bouillon an gel. organischen Stoffen ist, desto gehaltreicher darf sie auch an Mineralsalzen sein. (AGes. **11**. 311—14.) Proskauer.

R. J. Petri und **Albert Maassen**, *Ein bequemes Verfahren für die anaërobe Züchtung der Bakterien in Flüssigkeiten.* Die hier beschriebenen Apparate sind vollkommen aus Glas, nach Art der Drechsel'schen Waschflaschen konstruiert, werden mit dem Nährmaterial gefüllt und durch das eine erweiterte und unterm Deckel direkt mündende Rohr geimpft; durch das andere bis auf den Boden reichende Rohr leitet man Wasserstoff ein. Der eine für kleine Flüssigkeitsmengen konstruierte App. wird bei letzterer Operation auf einem besonderen Gestelle wagerecht angebracht, so daſs das Nährmaterial sich in dünner Schicht ausbreitet und ein Schäumen vermieden wird. Das weitere Rohr verschlieſst man durch einen Gummistopfen, das längere Gaszuleitungsrohr mit einem Kautschukschlauch und Glasstäbchen. Vff. geben eine Vorrichtung an, die es gestattet, noch während des Durchleitens von Wasserstoff das Glasstäbchen in den Schlauch einzuführen. (AGes. **8**. 314—16.) Proskauer.

R. J. Petri und **Albert Maassen**, *Eine Flasche zur Sterilisation und zur keimfreien Entnahme von Flüssigkeiten.* (AGes. **8**. 316—17. — C. **91**. II. 438.) Prosk.

R. J. Petri u. **Albert Maassen**, *Beiträge zur Biologie der krankheitserregenden Bakterien, insbesondere über die Bildung von Schwefelwasserstoff durch dieselben unter vornehmlicher Berücksichtigung des Schweinerotlaufs.* Vff. geben die in einer vorläufigen Mitteilung (**92**. I. 538) veröffentlichten Verss. in vorliegender Abhandlung ausführlich wieder. Diesen Verss. zufolge erzeugten die Stäbchen des Schweinerotlaufs in Kulturen, welche Eiweifs, Pepton, unterschwefligsaures Natron oder Schwefel enthielten, reichlich Schwefelwasserstoff. Im Blute der an Rotlauf gestorbenen Schweine lieſs sich der H_2S zuweilen schon durch die Spektralreaktion nachweisen. Von Rotlaufbakterien durchsetzte Organstückchen, frisch aus der Leiche entnommen, entwickelten unter geeigneten Bedingungen Schwefelwasserstoff. In den Kulturen der Rotlaufbakterien, sowie in dem Safte aus den Organen der an Rotlauf zu grunde gegangenen Tiere gelang es nicht (auſser H_2S), Gifte nachzuweisen.

Tuberkulöse Meerschweinchen gingen nach Einverleibung von gewissen Lagg., z. B. von steriler, 10%ig. Peptonbouillon zu grunde, welche auf gesunde Tiere ohne jede Einw. waren. Dabei zeigte die Umgebung der Tuberkelherde starke Reaktionserscheinungen.

Vff. konnten ferner die Angaben von LEWIN bestätigen, wonach nach Einbringen von Natriumsulfantimoniat in das Blut von Kaninchen diese Tiere zu grunde gehen, und im Spektrum ihres Blutes der Schwefelmethämoglobinstreifen auftritt.

Nächst den anaëroben Arten und den Rotlaufstäbchen lieferten eine besonders kräftige H_2S-Bildung die Bakterien der Mäuseseptikämie, die Proteusarten, die Diphtheriebacillen, die Bacillen der Taubendiphtherie, des Rotzes, die PFEIFFER'schen Kapselbacillen, die ganze Gruppe der Vibrionen (Cholera, FINKLER, METSCHNIKOF), die Typhusbacillen, der Bac. enteritidis GAERTNER, ein von PETRI aus Fleisch gezüchteter, für Mäuse pathogener Bacillus, das Bakterium coli commune und ein anderes diesem ähnliches Stäbchen aus Fäces, sowie die Milzbrandbacillen. Eine etwas geringere H_2S-Bildung zeigte Hühnercholera, Frettchenseuche, Schweineseuche. Ähnlich verhielten sich die pathogenen Kokken; einige, wie der Streptok. conglomeratus KURTH (**91**. II. 581) bildeten reichlich H_2S. Ganz allgemein zeigte es sich, dafs es nur darauf ankam, für die betreffende Bakterienart einen Nährboden zu finden, der ihr Wachstum gut unterhielt und dabei gleichzeitig einen hinreichenden Gehalt an Stoffen mit locker gebundenem Schwefel aufwies, um eine reichliche H_2S-Bildung zu erzielen. Die Beobachtungen, unter denen das Auftreten von H_2S bei Ggw. von fein verteiltem Schwefel und unterschwefligsauren Salzen für besonders beweisend gehalten wird (vgl. RÖSING, **91**. II. 946), führen Vff. zu dem Schlusse, dafs hierfür, als auch für die von Bakterien ausgeführten Reduktionen Wasserstoff im Entstehungszustande als Ursache anzunehmen sei, denn Eiweifskörpern und WITTE'schem Pepton konnten Vff. (was übrigens durchaus nicht neu ist, d. Ref.) einen Teil des S durch H nascens, besonders gut bei Ggw. von Säure, entziehen u. denselben in H_2S umwandeln. Am besten geschah dies ferner bei Ggw. leicht oxydierbarer organ. Stoffe (Kohlehydraten, Aldehyd); auch Ammoniumsulfat allein kann schon durch Zink und verd. HCl unter H_2S-Bildung zers. werden. Die Vff. legen grofsen Wert hinsichtlich der Therapie und Prophylaxe der Bakterienkrankheiten auf diese von ihnen entdeckte Eigenschaft der Mikroorganismen. (AGes. **8**. 318—56.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Lassar-Cohn, *Vorkommen von Myristinsäure in der Rindergalle.* (Z. **17**. 67—77. 16/7. — C. **92**. II. 247.) SACHSSE.

C. A. Pekelharing, *Antwort an Herrn Neumeister* (**92**. I. 863). Verfasser weist noch mals darauf hin, dafs der zwischen Albumosen und Peptonen angegebene Unterschied, welcher auf der Unlöslichkeit der erstgenannten u. der Löslichkeit der letztgenannten Stoffe in einer gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lösung beruht, nicht stichhaltig ist, denn selbst die aus der Protalbumose hervorgehende Deuteroalbumose ist in gewissem Grade in der gesättigten Lsg. des Ammoniumsulfates l. Findet man dann, wie dies ein Vers. zeigte, dafs aus einer mit Ammonsulfat gesättigten Peptonlösung nach Dialyse und Einengung der Fl. bis auf das frühere Volum aufs neue Albumose durch Ammonsulfat gefällt werden kann, dann habe man das Recht, dieses Pepton als ein Gemenge zu betrachten, nicht aber als eine Substanz sui generis. (ZB. **28**. 567—70. August. [6/5.] Utrecht.) PROSKAUER.

W. Kühne, *Bemerkung zu der Mitteilung von C. A. Pekelharing.* Dafs die Peptone, die schon einmal durch Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$ gereinigt worden sind, nach Entfernung des Salzes zum zweiten Male mit demselben Mittel Albumosefällung geben können, habe er in Gemeinschaft mit CHITTENDEN bereits früher angegeben damals habe Vf. aber bereits bemerkt, dafs auch Präparate erzielt worden sind, welche von dieser Beimengung frei waren. Die Inkonstanz liegt in dem Verhältnis der

Menge des gel. Salzes zu der auszusalzenden Substanz und in der Rk. der Fl. Die von PEKELHARING bei der Fibrinverdauung erwähnten Farbstoffe, welche beweisen sollen, daſs die Peptone nicht rein sind, entstehen gar nicht bei der Pepsinverdauung farbloser Albumine, sondern nur bei der Selbstverdauung von Magensaft aus bekanntlich pigmentierten und noch Chromogene enthaltenden Magenschleimhäuten. (ZB. **28**. 571—73. Heidelberg.) PROSKAUER.

Gev. Stillingfleet Johnson, *Reduzierende Substanzen in normalem, menschlichem Harn.* Dem Vf. wird in der Harnanalyse von NEUBAUER und VOGEL die Angabe zugeschrieben, daſs durch Merkuriverbb. aus dem Harn alle reduzierenden Substanzen auſser Zucker entfernt werden, und daſs man zur Entfernung des Überschusses von Quecksilber H_2S anwenden soll. Beide Angaben hat der Vf. nicht gemacht. Der Vf. bestätigt die Beobachtung von HUPPERT, daſs durch Einleiten von H_2S in den mit Sublimat versetzten Harn fixe reduzierende Substanzen entstehen, die durch Kochen oder Verdampfung im Vakuum nicht entfernt werden können. Zur Beseitigung des Überschusses von Quecksilber fügt der Vf. so lange vorsichtig verd. NH_3 zu dem Urin, als ein Nd. entsteht. Das Filtrat reduziert Kupferlsg. nicht, und auch der ausgewaschene und mit H_2S von Quecksilber befreite Nd. giebt kein Filtrat, welches reduzierende Wirkung besitzt. (ChN. **66**. 91. 19/8. London. [2/8.].) BODL.

A. B. Griffiths, *Pupin.* Vf. hat diese neue Substanz aus der Haut der Puppen von einigen Lepidopteren, und zwar von Pieris brassicae, P. napi, P. rapae, Plusia gamma, Mamestra brassicae, Noctua pronuba dargestellt. Die Zus. ist $C_{14}H_{20}N_2O_5$. Das Pupin ist farblos, amorph und in neutralen Lösungsmitteln unl., l. sich aber in Mineralsäuren und wird beim Kochen in Leucin und Kohlensäure gespalten:

$$C_{14}H_{20}N_2O_5 + 3H_2O = 2C_6H_{13}NO_2 + 2CO_2.$$

Das Pupin wird durch die Poren der Larve ausgeschieden, nachdem sie die Haut zum letzten Male gewechselt hat. (Cr. **115**. 320—21. [8/8.*].) SACHSSE.

Chr. Bohr und **V. Henriques**, *Respiratorischer Gaswechsel in den Lungen.* (CPh. **6**. 225—27. 16/7.; C. **92**. II. 249.) SACHSSE.

H. J. Hamburger, *Über den Einfluſs der Atmung auf die Permeabilität der Blutkörperchen.* Durch die Einw. der CO_2 auf defibriniertes Blut wird die Permeabilität der roten Blutkörperchen geändert. Infolgedessen findet eine Auswechselung zwischen den Bestandteilen der Blutkörperchen und des Serums statt. Bei dieser bedeutenden Auswechselung von Bestandteilen bleibt die osmotische Spannung der Blutkörperchen und des Serums unverändert. Die Permeabilitätsänderung, die die Blutkörperchen durch die Einw. der CO_2 erfahren, ist nicht eine bleibende; denn die ursprüngliche Permeabilität stellt sich vollkommen wieder her durch Einw. indifferenter Gase, z. B. von O, H und N. Die mit CO_2 behandelten Blutkörperchen folgen, bezüglich des Austretens von Farbstoff durch Salzlsgg., trotz ihrer veränderten Permeabilität, den Gesetzen des isotonischen Koeffizienten. (ZB. **28**. 405—16. Utrecht.) PROSKAUER.

Max Gruber, *Über den Einfluſs der Übung auf den Gaswechsel.* Vf. prüfte, ob die Kohlensäureausscheidung, welche man als das Maſs des Stoffumsatzes betrachtet, proportional der Arbeitsleistung sei, oder ob sich sonst eine Beziehung zwischen den beiden genannten Faktoren findet. Es wurde daher die CO_2-Ausscheidung in der Ruhe, bei Bewegung, beim Steigen mit und ohne Lasten bestimmt. Es ergaben sich, die CO_2-Menge in der Ruhe = 1 gesetzt, folgende Verhältnisse:

Ruhe 1, Gehen 1,89, Steigen (ungeübt) 4,1, Steigen (geübt) 3,3. — Daher glaubt Vf., die Frage, ob die CO_2-Ausscheidung, bezw. Produktion bei gleichbleibender Arbeit sich konstant erhalte, dahin zu beantworten: Die CO_2-Produktion des arbeitenden Menschen ist nicht eine Funktion seiner Leistung. Der Stoffumsatz nimmt ab, wenn die Übung wächst. (ZB. **28**. 466—91. Bern. Phsiol. Inst.) PROSK.

R. Lépine, *Entstehung von Zucker im Blute auf Kosten der Peptone.* Gereinigtes Pepton wird in dem Blute aus der Arterie eines gut ernährten Hundes, das vorher defibriniert ist, gelöst. Nach Verlauf einer Stunde kann man das Pepton mit Kupfersulfat nicht mehr nachweisen, und der Zucker im Blute hat sich vermehrt. Aus einigen Verss. kann man schliefsen, dafs das Pepton ungefähr $^1/_{10}$ seines Gewichtes Zucker produzieren kann. (Cr. **115**. 304—5. [8/8.*].) SACHSSE.

G. Gumlich, *Die Ausscheidung des Stickstoffs im Harne.* (Z. **17**. 10—34. 16/7.; C. **92**. II. 93.) SACHSSE.

Maximilian Flaum, *Über den Einfluſs niedriger Temperaturen auf die Funktionen des Magens.* Künstliche Verdauungsverss. zeigten, dafs der künstliche Magensaft Eiweifs noch bei 0° verdaut, obwohl um so träger, bei je niedrigerer Temperatur die Verdauung geschieht. Es werden bei niedriger Temperatur die gleichen Verdauungsprodd. gebildet, wie bei hoher, nur mufs der Magensaft desto länger einwirken, je kälter er ist. Dagegen gelang es nicht, im lebenden Magen unter 8° eine merkliche Verdauung zu beobachten; bei 10° war die Verdauung fast noch ganz so schnell, wie bei Zimmertemperatur. Bei 9° waren zwar nach einem Tage die Eiweifsscheiben gröfstenteils verschwunden, der letzte Rest verschwand aber erst nach den nächsten 12 Stdn. Bei 8° war nach drei Tagen noch sehr wenig von einer Verdauung zu bemerken, am vierten Tage dagegen war sie schon merklich. Bei 6—7° C. konnte nach fünf Tagen noch kein Schwinden der Eiweifsscheibchen konstatiert werden. Vf. hält es nicht für ganz unmöglich, dafs im Freien überwinternde Frösche noch bis 4° Magensaft absondern. Was die Regeneration des Eiweifses im Magen anbetrifft, so konnte eine solche im Froschmagen bei Zimmertemperatur nachgewiesen werden. Dieselbe findet nur innerhalb derselben Temperaturgrenzen statt, innerhalb deren die Eiweifsverdauung vor sich geht. Bei Temperaturen unter 7° bildete sich auch nach mehreren Stunden niemals genuines Eiweifs. (ZB. **28**. 433—49. Bern. Physiol. Inst.) PROSKAUER.

Georgios Politis, *Über die Bedeutung des Asparagins als Nahrungsstoff.* Ratten können mit einem Gemisch aus Eiweifs, Fett, Stärkemehl und Fleischextrakt ohne oder mit Zusatz von Asparagin sich dauernd auf ihrem stofflichen Zustande erhalten und auch einen beträchtlichen Ansatz von Körpersubstanz bewirken. Zufuhr von stickstofffreien Stoffen, Fett und Stärkemehl mit Fleischextrakt bringt eine schliefslich zum Tode führende Gewichtsabnahme der Ratten hervor; Zusatz von Asparagin ändert an der Zeit des Hungertodes nichts wesentliches. Es übt daher das Asparagin in den gegebenen Mengen bei den omnivoren Ratten keinen erheblichen Einfluſs auf den Eiweifszerfall aus. (ZB. **28**. 492—506. München. Physiol. Inst.) PROSKAUER.

J. Mauthner, *Über den Einfluſs des Asparagins auf den Umsatz des Eiweifses beim Fleischfresser.* Aus den an Hunden vorgenommenen Verss. scheint hervorzugehen, dafs das Asparagin eine geringe Verminderung des Eiweifszerfalles hervorgebracht oder die noch stattfindende geringe Stickstoffabgabe vom Körper kleiner gemacht hat. Dies zeigt sich auch in der Herabsetzung der Schwefel- und Phosphorausscheidung an den Asparagintagen. Der Einfluſs des Asparagins auf den Eiweifszerfall beim Fleischfresser ist jedenfalls nur ein sehr geringfügiger; sein Einfluſs als Nahrungsstoff und namentlich als Ersatz für Eiweifs kann nur ein geringer sein. (ZB. **28**. 506—17. München. Physiol. Lab.) PROSKAUER.

J. Brandel u. N. Tappeiner, *Über die Ablagerung von Fluorverbindungen im Organismus nach Fütterung von Fluornatrium.* In der Nahrung enthaltene Fluorsalze werden im Körper in bedeutender Menge abgelagert. Ein grofser Teil davon findet sich in den Knochen in Form einer krystallinischen Verb., welche höchst wahrscheinlich als Flufsspat anzusprechen ist. Im Harn und Kote der ersten drei

Wochen der Fütterung wurde kein Fluor gefunden. Mit steigender Anhäufung des Fluors im Körper und mit dem Anwachsen der Gaben (von 0,5 auf 1,0 g) setzt dann auch die Ausscheidung ein, sie nimmt allmählich zu. In 100 g Asche der Knorpel und Knochen fanden Vff. 3,69 g Fluor. Die Zahnkrone ist erheblich ärmer an Fluor als die Zahnwurzel (im getrockneten Zustande wurden gefunden 0,28, bezw. 0,56%). Das Blut enthielt 0,12%, die Muskeln 0,13%, Leber 0,59%, Haut 0,33%, das Skelett 5,19%, die Zähne 1% Fluornatrium (auf wasserfreie Substanz bezogen). Vff. beschreiben noch die anatomischen Veränderungen der Gewebe, insbesondere der Knochen, bei dem getöteten Versuchstiere. (ZB. **28**. 519—39. München. Pharmakol. Lab.) PROSKAUER.

Antonio Curci, *Verhalten der Xylole im Organismus.* Die Xylole haben wie die Toluole (**91**. II. 555) eine doppelte Wirkung, eine reizende Wirkung, die für Phenole charakteristisch ist, und eine lähmende, die für aromatische KW.-stoffe eigentümlich ist. Ein Unterschied besteht darin, daſs bei den Xylolen die lähmenden Wirkungen mehr hervortreten, bei den Toluolen umgekehrt mehr die Reizerscheinungen sich zeigen. Die lähmende, giftige Wirkung ist am stärksten bei dem o-Xylol, weniger stark bei dem m-Xylol, während das p-Xylol in der Mitte steht. Die Reizwirkung ist am stärksten bei der p-Verb., geringer bei der o- und noch geringer bei der m-Verb. Diese Wirkungen kommen dadurch zustande, daſs ein Teil der Xylole im Organismus in Xylenole übergeht, und zwar giebt das p-Xylol, entsprechend seiner stärksten Reizwirkung, auch die gröſste Menge von Xylenol. (ACF. **16**. 3. bis 16. Juli.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

Fl. Scheiding, *Tabelle zur Berechnung der Phosphorsäure bei Anwendung von 0,5 g Substanz.* Vf. hat die aus dem gewogenen $Mg_2P_2O_7$ berechneten Gewichtsprozente P_2O_5 in eine Tabelle eingetragen, bei welcher der gröſste Teil von 0,2 zu 0,2 mg, nur am Anfang und Ende von 0,5 zu 0,5 mg $Mg_2P_2O_7$ berechnet ist. Den Berechnungen ist der Faktor: 1 Tl. $Mg_2P_2O_7$ = 0,63976 P_2O_5, und bei Anwendung von 0,5 g Substanz der Faktor 127,952 zu Grunde gelegt, alle Produkte sind auf 3 Dezimalstellen angegeben. Die Tabelle umfaſst die Gewichte $Mg_2P_2O_7$ entspr. 2,559 bis 44,719% P_2O_5. — Die Tabelle soll in dauerhafter Buchform als Sep. der ChZ. im Buchhandel erscheinen. (ChZ. **16**. 1145.) HEFELMANN.

Bruno Grützner, *Über die Haltbarkeit titrierter Lösungen des Kaliumpermanganats.* Mittels ausgekochten W. hergestellte Permanganatlsgg. (3 g und 1 g pro Liter) wurden zur Prüfung ihrer Haltbarkeit sowohl in mit Pergamentpapier überbundenen Glasstöpselflaschen, als auch in nach Art der Spritzflaschen (mit Kautschukstopfen) eingerichteten Flaschen aufbewahrt, teils dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, teils vor Lichtzutritt geschützt und alle Monate mit $^1/_{10}$-Normaloxalsäure titriert. Die Lsg. von 1 : 1000 hielt sich ein Jahr lang unverändert, jene von 3 : 1000 blieb während $1^1/_2$ Jahren unverändert, so daſs demnach eine vor Staub und Lichtzutritt aufbewahrte 0,3%ige Permanganatlsg. eine groſse Haltbarkeit besitzt. Das Verhalten war bei Aufbewahrung in Spritzflaschen oder Stöpselflaschen dasselbe. Es ist daher zu bedauern, daſs Kaliumpermanganat als Maſsflüssigkeit keine Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch gefunden hat. — Zur Feststellung des Gehaltes an metallischem Eisen im Ferrum reductum stellte Vf. vergleichende Analysen an, indem das metallische Eisen einmal nach dem Behandeln mit Quecksilberchlorid direkt durch Titrieren mit $KMnO_4$-Lsg., ein anderes Mal nach dem VULPIUS und HOLDERMANN'schen Verf. bestimmt wurde. Bei letzterer Methode fällt der Prozentgehalt an reduziertem Eisen um so höher aus, je weniger das Präparat metallisches

Eisen enthält, da die verd. Schwefelsäure auch Eisenoxyduloxyd auflöst, und führt daher das vereinfachte Verf. zu falschen Resultaten. Dafs die O. WILLNER'sche (Stockholm) Methode aufgegeben wurde, erscheint als unerfindlich. — Die $^1/_{10}$-Normaloxalsäure blieb bei Abschluſs von Licht und Staub fünf Monate unverändert. — $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlsgg. zeigten nach sechs Monaten noch keine Gehaltsabnahme, jedoch war bei einer dem Tageslicht ausgesetzten Lsg. nach vier Monaten Schimmelbildung eingetreten, und scheinen sich daher die Lsgg. in geschwärztem Gefäſs besser zu halten. (Ar. **230**. 321—24. 23/8. [10/5.] Breslau. Pharm. Institut der Univ.) WACHTER.

H. L. Payne, *Prüfung von Büretten.* Die Prüfung soll durch Wägung von bestimmten, an der Bürette abgelesenen Volumen W. geschehen. Dabei ist auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen, und es ist am zweckmäſsigsten, die Kalibrierung auf eine Temperatur von 25° C. zu beziehen. Der Vf. teilt eine Tabelle mit über das Gewicht von 1 Liter W. und über das Volum von 1 kg W. bei Temperaturen von 0—100°. Ferner giebt er eine Tabelle zur Reduktion des durch Wägung von 1 Liter W. in Luft erhaltenen Gewichtes auf den leeren Raum, wenn Messinggewichte angewendet werden bei Temperaturen von 15—40° C. Eine dritte Tabelle berücksichtigt die Expansion des Glases und giebt das Gewicht von 1 Liter W., das bei verschiedenen Temperaturen aus einem bei 15 oder 25° geaichten Gefäſs abgemessen worden ist. (JACh. **6**. 326—32. Washington. Juni.) BODLÄNDER.

Wilh. Thörner, *Über die Verwendung der Zentrifuge bei analytischen und mikroskopischen Arbeiten.* II. Vf. wiederholt die früher von ihm beschriebenen Methoden (**91**. II. 770; vgl. auch **92**. II. 78 u. 187) lediglich zu dem Zwecke, um bei der Beschaffung der Apparatenteile Miſsverständnisse zu vermeiden, und bringt für die Milchfettbestimmung neben einer genauen Beschreibung des Verfs. analytische Belege bei. — Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, benutzt Vf. zu seinen Verss. die Victoria-Zentrifuge von WASTON LAIDLAW & Co. in Glasgow. Eine Abänderung derselben besteht in dem Anschluſs eines geräumigen, mit abnehmbarem Deckel versehenen, getriebenen eisernen Mantels. Der Mantel soll das eventuell eintretende Zerspringen der Zentrifugierröhrchen während des Zentrifugierens unschädlich machen, gleichzeitig aber das Zentrifugieren erleichtern, da bei aufgesetztem Deckel die eingeschlossene Luft mit in Rotation gerät u. die Gegenwirkung des Luftwiderstandes verringert. Die Zentrifugenteller aus starkem, verzinntem Messingguſs können auf den Konus der Zentrifuge leicht und sicher aufgesetzt und schnell gegen einander vertauscht werden. Die Teller sind vorrätig in zwei Gröſsen von 240 u. 160 mm Durchmesser u. haben entspr. Ausschnitte zur Aufnahme der Metallhülsen (v. 19 u. 30 mm lichtem Durchmesser) für die gläsernen Zentrifugenröhrchen. Die Röhrchen nehmen dann beim Zentrifugieren selbstthätig eine wagerechte Lage an. — Die gröſseren Teller tragen 8 Einschnitte zur Aufnahme von kleineren Metallhülsen von 16 mm Durchmesser und sind vornehmlich für Molkereien bestimmt. Die kleineren Teller von 160 mm Durchmesser sind mit 4 sich genau gegenüberstehenden, und zwar 2 kleineren und 2 gröſseren Ausschnitten versehen, in welche die kleineren u. gröſseren Metallhülsen eingehängt werden. Diese App. sind vornehmlich für Laboratorien geeignet. Auch werden noch Einrichtungen angefertigt zum Zentrifugieren von Fl.-Mengen bis zu zweimal 400 ccm. Diese gröſseren Zentrifugierhülsen sind nur zur Aufnahme von Vollcylindern eingerichtet. Die Vollcylinder sind möglichst genau auf dasselbe Gew. zu bringen, da die Zentrifuge sonst durch Beben und Schleudern Schaden erleidet. Wie erklärlich, darf man nie ein einzelnes Glas zentrifugieren, sondern stets nur eine gerade Zahl von Gläsern derart, dafs stets je 2 möglichst gleich schwere Gläschen in den gegenüber liegenden Hülsen zu stehen kommen. — Die Metallhülsen sind aus starkem, verzinntem Cu- u. Messingblech hergestellt u. unten mit einem guten Filzpolster versehen.

1. *Fettbestimmung in Milch und Milchprodukten.* 10 ccm der gut durchgemischten Milch werden in den unteren Teil des Zentrifugierröhrchens (Fig. 65. **91.** II. 772) gebracht und hierauf aus einer Bürette 1,5 ccm 16%ig. alkoh. KOH-Lsg. oder 1 ccm 50%ig. wss. KOH-Lsg. hinzugefügt. Jetzt setzt man auf die Mündung des Röhrchens einen Gummistopfen mit Glasrohr, Gummischlauch und Quetschhahn, öffnet letzteren und mischt die Fl. innig durch sanftes Aufschlagen der möglichst geneigten Röhrchen auf die innere Fläche der linken Hand. Hierauf hängt man die Röhrchen in ein sd. Wasser- oder Dampfbad und schliefst nach 10—15 Sekunden den Quetschhahn. (Beim Sieden mit wss. KOH-Lsg. fällt der Verschluſs fort.) Nach 2—3 Min. entfernt man das Röhrchen aus dem sd. W., schüttelt nochmals und läfst dann aus einem Tropftrichter Eg. bis auf etwa einen ccm unter dem verjüngten Teile des Röhrchens zufliefsen. Hierauf wird nochmals durchgeschüttelt und noch so viel Säure zugegeben, dafs die Fl. zwischen 0 u. 1 steht. Jetzt wird wiederum der Gummistopfen aufgesetzt, der Quetschhahn geschlossen und das Röhrchen in das sd. Wasserbad gehängt. Nach einigen Minuten nimmt man das Röhrchen aus dem Dampfbade, öffnet zunächst den Quetschhahn, entfernt dann den Gummistopfen und zentrifugiert 2 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 2000 Umdrehungen bei Anwendung des gröfseren oder 3000 Umdrehungen bei Verwendung des kleineren Zentrifugentellers. Die Butterfettsäuren sind dann quantitativ und scharf begrenzt abgeschieden. Man setzt nun stets den Gummistopfen mit geschlossenem Quetschhahn oder einen Vollstopfen fest auf und bringt, um die zum Ablesen nötige Temperatur von 100° zu erreichen, ca. 5 Minuten in das Dampfbad zurück. Schliefslich hebt man das Röhrchen etwas und liest die Höhe der Fettschicht an der Teilung genau ab, wobei jeder Teilstrich $^1/_{10}$% Butterfett entspricht. Eine einfache Vorrichtung erleichtert die genaue Ablesung. — Resultate ebenso scharf wie diejenigen des SOXHLET'schen aräometr. Verfs. — Die Röhrchen können längere Zeit aufbewahrt werden und ergeben stets wieder dieselben Werte. — Mittels Zentrifugierens lassen sich, wie Vf. früher (loc. cit.) beschrieben, noch bestimmen: der Rahmgehalt der Milch, W. in Butter, Fettsäuren in Fetten, mineralische Zusätze im Mehl, Harn, Bier, fernerhin abscheiden: Tuberkelbacillen im Sputum, Milch, Harn etc. (ChZ. **16.** 1101—4. Osnabrück.) HEFELMANN.

J. Alfred Wanklyn, *Wasseranalyse.* Der Vf. erhebt aufs neue seine früheren Einwände gegen die von FRANKLAND angewandte Methode der Bestimmung des organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs. FRANKLAND dampft 1 l W. ein und verbrennt den Rückstand nach den Methoden der Elementaranalyse. Dabei erhält man aber nur den beim Eindampfen nicht verflüchtigten oder zersetzten Teil der organischen Substanz im Rückstande, und die Zahlen sind auch deshalb unsicher, weil der Rückstand von 1 l W. so wenig organische Substanz enthält, dafs die Versuchsfehler bei der Elementaranalyse eine zu grofse Rolle spielen. (ChN. **66.** 102 bis 103. New Malden. Surrey. [16/8.].) BODLÄNDER.

H. Nissenson und **C. Rüst,** *Welches sind die zweckmäfsigsten Elektrizitätsquellen zur Elektrolyse.* Für die Bedürfnisse der Praxis, in welcher es darauf ankommt, möglichst rasch zuverlässige Zahlen zu erhalten, eignen sich die elektrolytischen Methoden am besten. Jedoch liefern die MEIDINGER'schen oder LECLANCHÉ'schen Elemente nicht genügende Stromstärken, da es häufig nötig ist, die Resultate in 2—3 Stunden zu erhalten. Weit besser benutzt man Akkumulatoren, die mit einer Kapazität von über 2000 Ampèrestunden von der Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft in Hagen i. W., geliefert werden. Bequemer zu transportieren und ebenfalls ausreichend sind Akkumulatoren von 200—250 Ampèrestunden, die konstante Ströme liefern und durch Dynamomaschinen, die fast überall zu Gebote stehen, leicht wieder geladen werden können. (ZAng. 1892. 451—55. 1/8.) BODLÄNDER.

Albert Ungerer, *Filtriermethode.* Zum Filtrieren mit umgekehrtem Trichter mufs der Trichter einen geeigneten Rand besitzen, um ihn mit dem Filtrierpapier und einem Schutzgewebe zu verbinden. Der Trichter wird mit dem Rohr nach oben an einem Stativ frei befestigt oder auf einen Teller gestellt. Um das Filtrierpapier vor dem Ausbauchen u. Ausreifsen zu schützen, bindet man eine geeignete Filterplatte aus gelochtem Porzellan, Glas oder Hartgummi auf dem Trichterrande fest. Ndd. lassen sich mittels umgekehrten Filters schnell ohne Verlust abfiltrieren, leicht auswaschen und mit Reagenzien behandeln. Die Druckröhre läfst sich auch durch Prefsluft ersetzen; es läfst sich fernerhin auch leicht unter Luftabschlufs und schliefslich in einer Atmospäre indifferenter Gase arbeiten. — Bei gröfseren Flüssigkeitsmengen kann man die Druckröhre als Heberröhre einrichten. Um die Fl. aus der Druckröhre ablassen oder ansaugen zu können, bringt man auf dem Trichter ein T-Rohr an (Fig. 58). Dasselbe verhindert zugleich das Aufsteigen von Luft aus dem Trichter und gestattet, den Druck möglichst lange im Druckrohr zu haben u. nur so viel in den Trichter zu lassen, als unten abläuft. Soll der Trichter ganz gefüllt sein, so setzt man das T-Rohr nach Fig. 59 auf. — Beim Arbeiten mit höherem Druck schützt man das Filter durch einen starken Porzellanteller (Fig. 60 und 61), der einen nach der Mitte schwach geneigten Boden besitzt, welcher mit abgerundeten, eng aneinander stehenden Erhöhungen von 2—3 mm bedeckt ist. In der Mitte hat der Teller (Bezugsquelle: Dressel, Kister & Co., Passau) ein 2 cm weites Loch. Der fast senkrechte Rand ist 2 cm hoch. Der Teller steht auf einem Brett, durch dessen Ecken 4—8 mm dicke Drähte gehen, die zur Hälfte mit Gewinde versehen sind und in derselben Höhe das Brett tragen. Letzteres hat in der Mitte ein Loch, durch das eine kurze Glasröhre geht, die mittels Stopfens in dem Loche des Tellers befestigt ist. Der Trichter wird nun auf den Teller gestellt u. durch ein zweites Brett mittels der vier Flügelmuttern niedergehalten (Fig. 59). (ZAng. 1892. 418—19. Passau.)

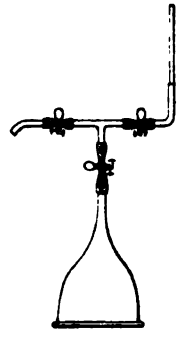


Fig. 58.

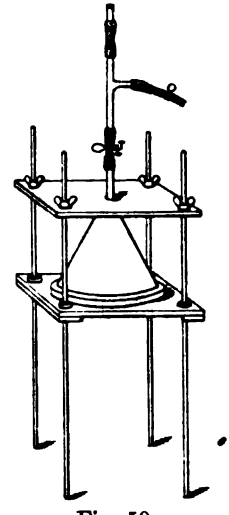


Fig. 59.

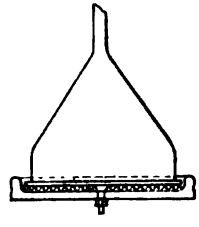


Fig. 60.

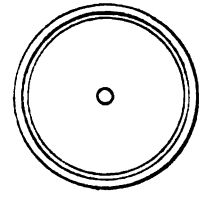


Fig. 61.

Hefelmann.

Allen Hazen, *Ein neues Farbenmafs für natürliche Wässer.* Um die Färbung eines Wassers zahlenmäfsig anzugeben, bedient man sich des kolorimetrischen Vergleichs mit der Färbung, welche in destilliertem Wasser auf Zusatz von Nessler'schem Reagens und bestimmten Mengen Ammoniak hervorgerufen wird. Diese Vergleichsfärbung leidet an dem Übelstande, dafs die Farbennuance des Wassers sich nicht immer mit derjenigen der mit Nessler'scher Fl. versetzten Ammoniaklsg. deckt, dafs ferner der Grad der Färbung abhängig ist von der Temperatur und der Be-

schaffenheit des NESSLER'schen Reagens, daſs für Färbungen des W. unterhalb einer bestimmten Grenze keine entsprechend gefärbten Vergleichsflüssigkeiten durch geringeren NH_3-Zusatz bereitet werden können, weil die Eigenfärbung des NESSLER'schen Reagens störenden Einfluſs ausübt, und daſs die Färbung der verdünnten NESSLER'schen Lsg. nicht genau der Menge des NH_3 proportional ist. Alle diese Übelstände fallen weg, wenn man als Vergleichsflüssigkeit W. benutzt, welches mit saurer Platinchloridlsg. und Kobaltchlorür versetzt ist. Die Menge des Kobaltchlorürs kann man so variieren, daſs der Farbenton der zu vergleichenden Fll. identisch ist. Das eigentliche Maſs der Färbung ist der Platingehalt der Lsg. und wird nach des Vfs. Vorschlag ausgedrückt durch die Teile Platin in 10000 Teilen destilliertem W., welche die gleiche Färbung hervorruft. Zur Herstellung der Ausgangslösung l. man 1,246 g Kaliumplatinchlorid mit einem Gehalt von 0,5 g Platin und 1 g krystallisiertes Kobaltchlorid, welches von Eisen frei ist und 0,25 g Kobalt enthält, nebst 100 ccm HCl in W. und füllt zum Liter auf. Diese Lsg. hält sich ohne Veränderung, selbst wenn sie im direkten Sonnenlicht steht. Die Lsg. hat den Wert 5, und aus ihr werden Lsgg. mit den Färbungswerten 0,1, 0,2, 0,3 etc. hergestellt durch Auflösung

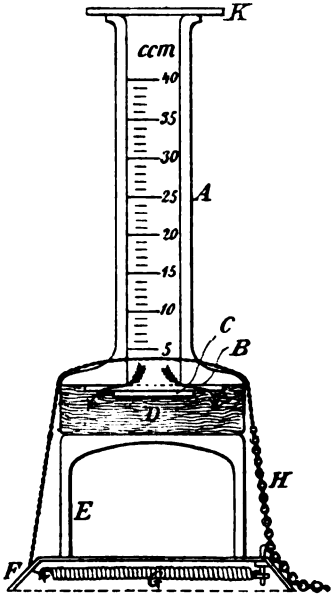


Fig. 62.

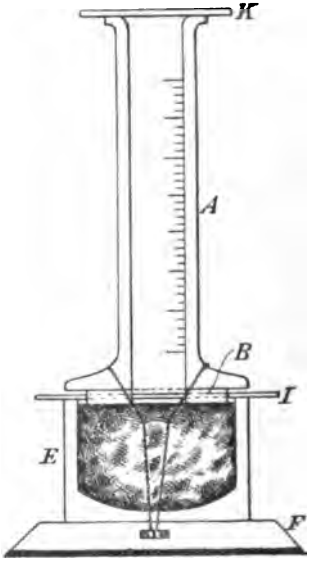


Fig. 63.

von 1, 2, 3 etc. ccm in 50 ccm W. Die angegebene Menge des Kobalts genügt, um eine Nuance hervorzurufen, die der der meisten natürlichen Wässer gleich ist; in besonderen Fällen kann man die Nuance durch Zusatz von mehr Kobaltchlorür variieren. Die angestellten Verss. ergaben, daſs die Färbungen den Platingehalten genau proportional sind. Es wurden aus einem stark gefärbten W. Mischungen mit wechselnden Mengen reinem W. hergestellt und die kolorimetrisch gefundenen mit den berechneten Färbungen verglichen. Es zeigte sich immer eine sehr gute Übereinstimmung beim Vergleich mit der Platinskala, eine schlechtere beim Vergleich mit der aus NESSLER'scher Lsg. und NH_3 bereiteten Skala. Bei der aufgestellten Maſseinheit stimmen die Zahlen der Platinskala ziemlich genau mit denen der üb-

lichen NH_3-Skala (0,01 ccm NH_3 in 50 ccm W. = 1) überein. (AmCh. **14**. 300—10. Lawrence. Massachusetts. April.) BODLÄNDER.

Porter W. Shimer, *Sammelgefäfs für mikroskopische Niederschläge.* Um für die mikroskopische Unters. der Sedimente eines Wassers, namentlich der organisierten, eine genügende Menge u. gleichzeitig eine gute Durchschnittsprobe auf dem Objektglase sammeln zu können, bedient man sich der dem Vf. patentierten Apparate 1 oder 2 (Fig. 62 u. 63). In Apparat 1 (Fig. 62) ruht das Objektglas *C* auf dem dicken, aus Löschpapier bestehenden Block *D* u. wird durch das Filtrierpapier *B* bedeckt, welches kreisförmig ausgeschnitten ist. Das im Cylinder *A* befindliche W. sickert allmählich durch *B* nach *D* und läfst alle in ihm enthaltenen Sedimente auf dem Objektglase zurück. Der oben und unten offene Cylinder *A* ist abnehmbar; er wird durch die Feder *G* und die Kette *H* an die Unterlage festgepreſst und durch das Deckglas *K* verschlossen. In ähnlicher Weise arbeitet der Apparat 2 (Fig. 63), in welchem das W. statt durch den Block *D* durch den Schwamm *J* aufgenommen wird. (JACh. **6**. 252—57.) BODLÄNDER.

Walter Hempel, *Über eine Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern.* Die zu untersuchenden Körper werden in kleine Cylinder gepreſst, in welche ein Pt-Draht eingelegt ist und in einer O-Atmosphäre verbrannt. Als Verbrennungsgefäfs dient eine gewöhnliche 10 l-Glasflasche (Fig. 64), die mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden kann. In dem Gummistopfen steht ein Rohr mit Glashahn, das sich nach aufsen zu einem 50 ccm fassenden Cylinder erweitert, und zwei Glasrohre, in welche unten zwei lange, 0,6 mm starke Pt-Drähte eingeschmolzen sind. Der eine der Drähte trägt unten einen Pt-Korb, der etwa 25 mm über dem Boden der Glasflasche zu stehen kommt. Will man den Apparat mit einer Tauchbatterie von sechs Elementen verbinden, so gieſst man in *b* u. *c* etwas Hg. — Ausführung: Man füllt die Flasche mit reinem O, senkt die Kohle oder die andere zu verbrennende Substanz an ihrem Drahtgehänge in die Flasche und bindet den Stopfen mittels Drahtligatur fest. Nun entzündet man die Kohle mittels des elektrischen Stromes. Nach der Verbrennung erzeugt man durch Aufgieſsen von k. W. einen geringen Überdruck gegen die äufsere Atmosphäre und läfst durch das Hahntrichterrohr 100 ccm W. zu, dem man 5 ccm konz. HCl u. ein ganz kleines Tröpfchen Br zugesetzt hat. Man läfst die Flasche nun so lange stehen, bis der Nebel völlig verschwunden ist, spült dann die Flasche gut ab, filtriert die Fl. u. bestimmt darin wie üblich SO_3. — Resultate stimmten bei Verbrennung von Kuhcaseïn und Braunkohlen gut mit den bisherigen Verfahren überein. (ZAng. 1892. 393—94.) HEFELMANN.

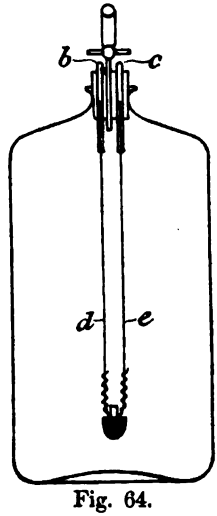


Fig. 64.

Franz Hundeshagen, *Zur Bestimmung des Schwefels nach Eschka.* Bei der Bestimmung des S nach ESCHKA entstehen durch Entweichen flüchtiger S-Verbb. leicht Verluste bis 6% und mehr des gesamten S; Pb-Papier, das man über den Tiegel deckt, wird in solchen Fällen geschwärzt. Diese S-Verluste lassen sich nur vermeiden, wenn man in dem ESCHKA'schen Magnesiagemisch das Na_2CO_3 zum grofsen Teil durch K_2CO_3 ersetzt, und zwar auf 2 Tle. MgO etwa 1 Tl. K_2CO_3 nimmt. Auf 1 Tl. Kohle verwendet man mindestens 2 Tle. des entwässerten Gemisches, von

welchem man etwa $^3/_4$ in einem geräumigen Tiegel mit dem Kohlenpulver innig mischt, den Rest aber unvermischt auf die M. gleichmäfsig aufschichtet. Die Verbrennung geht ohne viel Stäuben von statten und ist meist nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. beendet. — Weitere Verss. ergaben, dafs auch ein Gemisch von 2 Tln. MgO, $^1/_2$ Na_2CO_3 u. $^1/_2$ K_2CO_3, selbst im nicht ganz wasserfreien Zustande seinen Zweck vollkommen erfüllte. — K_2CO_3 hat die Fähigkeit, bei relativ hoher Temperatur H_2O zu binden u. H_2S zu absorbieren und geht bei inniger Mischung mit MgO bei Ggw. von etwas teilweise in das wirksamere KOH über. Dafs K_2CO_3 ein gröfseres Absorptionsvermögen gegenüber H_2S besitzt, als Na_2CO_3, geht schon daraus hervor, dafs ein Gemisch von Na_2S u. $NaHCO_3$ beim innigen Verreiben, besonders beim Erwärmen, reichlich H_2S entwickelt, dafs aber schon ein geringer Zusatz von K_2CO_3 genügt, um H_2S selbst beim Erhitzen völlig zurückzuhalten. (ChZ. **16**. 1070—71. Stuttgart. Lab. v. Hundeshagen u. Philipp.) Hefelmann.

G. Lunge, *Über die Bestimmung des Schwefels in Pyritabbränden.* Für die Bestimmung des Schwefels in Pyritabbränden hatte der Vf. (**89**. II. 56) die Methode von Watson empfohlen, nach welcher die Abbrände mit einer gewogenen Menge Natriumdicarbonat geglüht werden und das nicht in Natriumsulfat verwandelte Carbonat alkalimetrisch zurückgemessen wird. Da gegen diese Methode aus der Praxis Widerspruch erhoben wurde, hat der Vf. sie nachprüfen lassen, um festzustellen, welche Fehlerquellen vermieden werden müssen, wenn man sichere Resultate erhalten will. Es ist notwendig, das mit den Abbränden gemischte Dicarbonat erst 10 Minuten bei bedecktem Tiegel sehr vorsichtig zu erhitzen, damit nichts verstäubt, und dann 15 Minuten nur bis zur Rotglut zu erhitzen, nicht aber die M. zum Schmelzen kommen zu lassen. Dies geschieht am besten unter Anwendung eines dickwandigen Nickeltiegels, während im Platintiegel leicht teilweise Schmelzung eintritt. Ferner empfiehlt es sich, einen Teclu'schen Brenner anzuwenden und den Tiegel immer bedeckt zu halten, damit keine Verstäubung eintritt und auch kein S aus dem Leuchtgas aufgenommen wird. Umrühren der M. ist nicht nur unnötig, sondern direkt schädlich. Die M. wird am besten, statt mit reinem W., mit einer neutralen Kochsalzlsg. aufgenommen und unmittelbar vor dem Aufgiefsen auf das Filtrat gut umgerührt; es wird dadurch verhindert, dafs Eisenoxyd durch das Filter geht. Sollte das doch bei den ersten Tropfen des Filtrats der Fall sein, so giefst man sie nochmals auf das Filter. Die Titration erfolgt unter Anwendung von wenig Methylorange als Indikator. Die so erhaltenen Zahlen für den S-Gehalt einer Probe von Abbränden variierten in 4 Verss. von 6,30—6,48 mit einem Mittel von 6,43 %; gewichtsanalytisch wurden nach der HNO_3-Methode 6,41 % gefunden.

Bei Ausführung der S-Bestimmung durch Aufschliefsen der Abbrände mit HNO_3 ist es nicht statthaft, das Gemisch aus 3 Vol. HNO_3, D. 1,4 und 1 Vol. HCl, D. 1,16, direkt zu den Abbränden zu geben, weil dabei H_2S entweichen kann. Vielmehr empfiehlt es sich, die Substanz rasch mit HNO_3 von D. 1,4 zu übergiefsen und erst nachträglich einige Tropfen HCl zuzufügen. Fällt man nach Zerstörung der HNO_3 die H_2SO_4 ohne vorherige Eisenfällung durch Chlorbarium aus, so erhält man viel zu wenig S (5,57 statt 6,41 %), und das Bariumsulfat ist rot. Man mufs das Eisen durch grofsen Überschufs an NH_3 ausfällen, weil bei geringem Überschufs das Eisenoxyd Schwefelsäure zurückhält. Wendet man mehr als 0,5 g Abbrände an, so läfst sich die Schwefelsäure aus dem Nd. kaum vollständig auswaschen. Die gewichtsanalytische Bestimmung des S in den Abbränden durch Aufschliefsen mit HNO_3 ist also keineswegs genauer als die Watson'sche Methode, welche der Vf. als „nicht nur brauchbar sondern gut" bezeichnet. (ZAng. 1892. 447—49. 1/8.) Bodl.

Lee S. Clymer, *Schwefelbestimmungen nach verschiedenen Methoden.* Ein grofses amerikanisches Eisenwerk versandte von einer sorgfältig bereiteten Probe ihres Gufs-

eisens zum Zweck der Schwefelbestimmung Teile an verschiedene namhafte Laboratorien in den Vereinigten Staaten und in Deutschland. Die erhaltenen Resultate schwankten zwischen 0,005 und 0,024, und gerade die beiden Grenzwerte wurden von zwei Autoritäten erhalten, die beide nach der Königswassermethode arbeiteten. Einen bestimmten Vorzug besitzt keine der angewandten Methoden über die andere, da jede Resultate lieferte, die sehr von einander abweichen. Der Vf. glaubt, dafs bei richtiger Arbeitsweise die Königswassermethode die zuverlässigste ist, doch darf das Eindampfen der Lsg. vor der Filtration der Kieselsäure und des Graphits nicht weiter als bis auf 10 ccm fortgesetzt werden, weil sich sonst unl. basische Eisensulfate bilden. Ferner mufs die Hauptmenge der freien Säure vor dem Chlorbariumzusatz abgestumpft werden, damit kein Bariumsulfat in Lsg. bleibt, und es mufs andererseits genug Säure im Überschufs vorhanden sein, um zu verhindern, dafs Eisenoxyd mit dem Bariumsulfat niedergerissen wird. (JACh. **6**. 318—20. Catasanqua. Pennsylvanien. Juni.) BODLÄNDER.

Fr. P. Treadwell, *Beitrag zur Schwefelbestimmung. II.* (Vergl. **91**. II. 277.) Nach dem früher empfohlenen Verfahren, Erhitzen mit Fe-Pulver im CO_2-Strome u. Zersetzen mit HCl kann der Pyrit im Dachschiefer nicht bestimmt werden, weil auch der S des Gipses mit bestimmt wird. Man kann aber den Sulfidschwefel allein als H_2S erhalten u. dann bestimmen, wenn man die Verb. mit Sn u. HCl reduziert. In *A* bringt man eine 0,5 cm dicke Zinnpulverschicht, die im Stanniol eingepackte Substanz und darauf 6 cm reinstes Zinn in Schrotkorngröfse. Man schmilzt zu dessen Herstellung Zinn bei möglichst niederer Temperatur u. gieſst durch ein dicht über kaltes W. gehaltenes Sieb. Dann leidet man bei offenem Hahn *h* durch ca. 3—5 Min. Wasserstoff, schliefst *h* u. verbindet mit der Vorlage *k* oder mit zwei solchen. Durch *T* setzt man konz. HCl zu, bis das Zinn höchstens halb bedeckt ist, und erwärmt. Man erhitzt, bis in *R* keine Gelbfärbung mehr auftritt, bedeckt das Zinn völlig mit Säure u. erhitzt, während man einen Wasserstoffstrom durchleitet. Gleichzeitig erhitzt man die in *B* befindliche Fl. — W. oder verd. HCl — zum Sieden. Die Vorlagen enthalten ammoniakal. Wasserstoffsuperoxyd, das den H_2S zu H_2SO_4 umwandelt. Die Beleganalysen sind befriedigend. (B. **25**. 2377—82. 25/7. [5/7.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

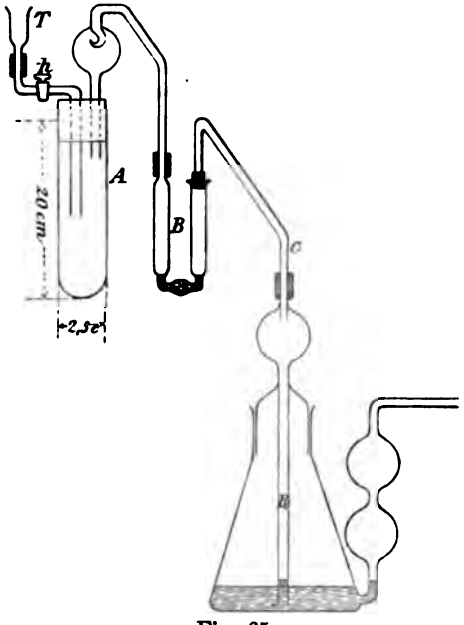


Fig. 65.

Carl Friedheim und **Richard Jos. Meyer**, *Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod.* Um die Trennung der drei Halogene mit grofser Schärfe und gleichzeitig sehr schnell ausführen zu können, gehen die Vff. von dem Verfahren von GOOCH und BROWNING (**90**. II. 269) zur Bestimmung des

Jods neben Chlor und Brom aus. Nach diesem Verf. wird das Jod durch Kochen mit Kaliumarseniat und H_2SO_4 verjagt und durch Titration der dabei entstandenen arsenigen Säure bestimmt. Nach den Verss. der Vff. erhält man aber immer, auch wenn nur Jod, kein Brom oder Chlor zugegen sind, zu hohe Zahlen, die davon herrühren, daſs die Titration der arsenigen Säure durch die vielen in der Lsg. vorhandenen Salze beeinträchtigt wird. Destilliert man aber das Jod über, fängt es in Jodkalium auf u. titriert es mit Thiosulfat, so erhält man genaue Resultate. Die Ggw. von Brom erhöht die Zahlen, wenn man nach der Vorschrift von GOOCH u. BROWNING bis auf 35 ccm eindampft. Wenn man aber, was bei Benutzung von Wasserdampf für die Destillation des Jods leicht durchführbar ist, nur bis 50 ccm eindampft, so geht kein Brom über, und die Jodbestimmung wird vollständig genau. Chlor wirkt bei Innehaltung derselben Versuchsbedingungen auf die Jodbestimmung ebenfalls nicht ein.

Um aus dem Destillationsrückstande des Jods das Brom abzuscheiden, bedient man sich der Methode von DECHAN (**86**. 679; **87**. 1404), wonach aus den Bromiden durch Erhitzung mit Kaliumpyrochromat und H_2SO_4 das Brom vollständig ausgetrieben werden kann, während das als Chlorid in der Lsg. vorhandene Chlor vollständig im Destillationsrückstande bleibt; man darf aber, um kein Chlor in das Destillat zu bringen, die Fl. bis auf höchstens 150 ccm eindampfen.

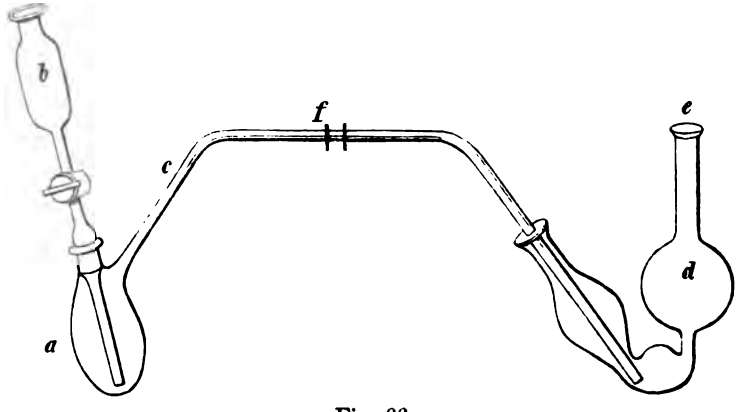


Fig. 66.

Um nacheinander Jod, Brom und Chlor in derselben Fl. bestimmen zu können, benutzt man den Apparat Fig. 66. Die etwa 300 ccm fassende Destillationsretorte *a* trägt den Hahntrichter *b* und das Ableitungsrohr *c*, welches bei *f* durch ein Stativ getragen wird und in die mit Jodkaliumlsg. gefüllte Vorlage *d* mündet; bei *e* kann man ein mit Jodkaliumlsg. beschicktes Perlrohr anbringen. Man bringt die Lsg. der Halogene mit 2 g reinem Kaliumarseniat in die Retorte, verd. auf 100 ccm, fügt 20 ccm H_2SO_4 (1 : 1) hinzu, treibt das Jod durch erst schwache, dann stärkere Erwärmung in die Vorlage u. unterstützt die Dest. durch Einleiten von Wasserdampf. Man setzt nach Entfärbung des Retorteninhaltes das Kochen noch einige Zeit fort, ohne das Volum auf unter 50 ccm sinken zu lassen, titriert dann die Jodjodkaliumlösung mit Thiosulfat, beschickt die Vorlage aufs neue mit Jodkaliumlsg., gieſst in die Retorte eine Lsg. von 10 g Kaliumdichromat in 50 ccm W., verd. auf 180—200 ccm und treibt das Brom unter Erwärmung und Anwendung eines Dampfstromes in die Vorlage, in der das dadurch ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat gemessen wird. Die HCl im Destillationsrückstande läſst sich nicht vollständig in Chlor überführen,

so daſs es nicht möglich ist, den Gehalt an Chlor durch eine dritte Thiosulfattitration zu ermitteln. Auch maſsanalytische Methoden der Silberfällung geben keine genauen Zahlen, und man muſs das Chlor gewichtsanalytisch durch Fällung mit Silbernitrat bestimmen. Die Beleganalysen beweisen die Richtigkeit der angegebenen Trennungsmethoden. (ZAnorg. **1**. 407—23. Berlin. Wissensch.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

H. C. Babbitt, *Kolorimetrische Bestimmung des Schwefels nach Wiborgh.* Der Vf. giebt eine Beschreibung der in schwedischen Eisenwerken üblichen Bestimmungsmethode des Schwefels, bei welcher der aus dem Eisen entwickelte H_2S ein mit Kadmiumacetat getränktes Gewebe passiert u. diesem eine Färbung erteilt, aus deren Stärke der S-Gehalt der Probe bis auf 0,01% genau bestimmt werden kann. Von Wichtigkeit ist die Form des angewandten Apparates, die am besten so gewählt wird, wie in Fig. 67. Der Hals des Entwicklungsgefäſses muſs so weit sein, daſs keine kondensierten Tropfen an das Gewebe spritzen können, und so schmal, daſs die Gase sich gleichmäſsig im Cylinder verteilen, die Axe des Entwicklungsgefäſses muſs mit der des Cylinders zusammenfallen und letzterer muſs senkrecht zur Axe abgeschliffen sein. Am besten wählt man einen Cylinder von 7 Zoll Höhe und 55 mm Durchmesser, der Hals des Entwicklungsgefäſses hat zweckmäſsig einen Durchmesser von 6—8 mm. Das imprägnierte Gewebe muſs dicht genug sein, so daſs die Gase dasselbe nicht ohne Rk. passieren; am besten wird ein als „Prima Hollands" bezeichneter Kattun verwandt, der mit einer 5%igen Lsg. von Kadmiumacetat getränkt u. getrocknet wird. Die Farbenskala und die imprägnierten Gewebe können fertig bezogen werden. (JACh. **6**. 301—3. Juni.) BODLÄNDER.

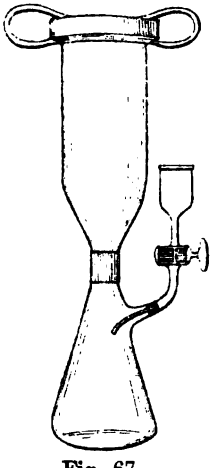


Fig. 67.

P. Gerald Sanford, *Notizen über die Analyse der explosiven Nitroverbindungen.* Im *Dynamit* bestimmt der Vf. direkt das W. durch Aufbewahrung über Chlorcalcium und den Kieselguhr nach Extraktion des Nitroglycerins durch Ä.; das Nitroglycerin wird aus der Differenz bestimmt. *Sprenggelatine* wird mit einem Gemisch aus Ä. und A. behandelt und der unl., aus Holzmasse, Salpeter oder anderen Salzen bestehende Rückstand abfiltriert, getrocknet und gewogen. Aus der Lsg. wird die Schieſsbaumwolle durch Zufügung von Chlf. gefällt, durch Leinwand abfiltriert, wieder in Ätheralkohol gelöst, nochmals gefällt, abfiltriert, bei 40° getrocknet, von der Leinwand abgeschabt und gewogen. Das Nitroglycerin wird am besten aus der Differenz oder direkt durch Verjagung von Ä., A. und Chlf. aus dem Filtrat der Schieſsbaumwolle bei 30—40° und Wägung des Rückstandes bestimmt. In der *Schieſsbaumwolle* muſs man sofort nach Öffnung der Probe den Gehalt an W. durch Trocknen bei 100° bestimmen, dann in der getrockneten Probe durch Behandlung mit Ätheralkohol das l. Pyroxylin entfernen, das unl. Hexanitrat samt der veränderten Baumwolle auf einem Leinwandfilter sammeln, bei 100° trocknen und wägen. Das Gewicht der unveränderten Baumwolle muſs abgezogen werden, und man erhält es durch zweimaliges Auskochen einer frischen Probe mit Natriumsulfitlsg. und Wägung des unl. Rückstandes. Die Stickstoffbestimmung erfolgt bei allen Präparaten im LUNGE'schen Nitrometer. (JACh. **6**. 311—18. London. Juni.) BODLÄNDER.

W. F. Keating Stock, *Ergänzende Bemerkungen über die Neue und schnelle Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern.* (Vgl. **92**. II. 182.)

Gegen das Verf. Vfs. waren in der Diskussion über seinen Vortrag eine Reihe von Einwendungen gemacht worden, die Vf. widerlegt. Zunächst sprach man die Befürchtung aus, dafs bei Verwendung grofser Mengen von MnO_2 Verluste an N eintreten müfsten. Vf. beobachtete solche nie, obwohl das Verhältnis von MnO_2:N innerhalb der weiten Grenzen 141 : 1 und 66 : 1 schwankte. Sodann bemängelte man, dafs Vf. unterlassen habe, Beleganalysen über die Bestimmung von N in reinen NH_4-Salzen anzuführen. An Analysen von NH_4Cl u. NH-Oxalat zeigt Vf., dafs das Verf. den N-Gehalt in diesen Salzen mit aller Schärfe zu ermitteln gestattet. Endlich ist es Vf. auch gelungen, N in $K_4Fe(CN)_6$ exakt zu bestimmen. (Anl. 17. 152 bis 153. [Aug.*].) HEFELMANN.

F. A. Gooch u. **W. H. Grüner**, *Eine Methode zur jodometrischen Bestimmung von Nitraten.* Es wurde zunächst versucht, die Nitrate in einer ähnlichen Weise jodometrisch zu bestimmen wie die Chlorate (vgl. GOOCH und SMITH **91**. II. 723), indem angenommen wurde, dafs Salpetersäure mit gemessenen Mengen von Jodkalium und Arsensäure so reagieren würde, dafs die Salpetersäure durch den HJ und erst nach deren Zerstörung durch den übrigen HJ die Arsensäure reduziert werden würde. Nach Verjagung des Jods durch Kochen sollte die arsenige Säure jodometrisch bestimmt werden. Die Verss. ergaben, dafs die vollständige Zerstörung der HNO_3 erst bei solchen Konzentrationen der H_2SO_4 eintritt, wo der HJ durch die H_2SO_4 zerstört wird. Darauf wurde der Vers. gemacht, die HNO_3 in Ggw. eines Stoffes zu zerstören, der ebenso wie Ferrosalze die Eigenschaft besitzt, die HNO_3 leicht angreifbar zu machen, aber im Gegensatz zu Ferrosalzen nach Zerstörung der HNO_3 wieder in seine ursprüngliche Verbindungsstufe zurückkehrt. Ein solcher Stoff ist das Manganchlorür, welches beim Erhitzen auch nur mit Spuren von HNO_3 unter Bildung eines höheren Chlorids des Mangans die HNO_3 zu Stickoxyd reduziert und nachher wieder in Manganchlorür übergeht. Das intermediäre Auftreten der höheren Chlorierungsstufe des Mangans giebt sich durch eine dunkle Färbung der Fl. zu erkennen. Das bei der Rk. in Ggw. von Jodkalium entwickelte Jod wurde in einer mit Natriumdicarbonat u. gemessener arseniger Säure versetzten Jodkaliumlsg. aufgefangen u. durch Rückmessung der nicht oxydierten arsenigen Säure bestimmt. Die ganze Operation erfolgte in einer Atmosphäre von CO_2, um die Oxydation von Stickoxyd durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern. Die Zerstörung der HNO_3 vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2HNO_3 + 6HJ = 4H_2O + 2NO + 3J_2.$$

Die gefundenen Mengen waren bis um 3% geringer als die angewandten. Vielleicht bildet sich eine dem Nitrosylchlorid ähnliche Jodverb. in geringen Mengen, die in der alkal. Lsg. in ein Jodid und ein Nitrit zerfällt, welches auf das Arsenit keine oxydierende Wirkung ausübt.

Bessere Resultate wurden erhalten, als die Rk. ohne Anwesenheit von Jodkalium in der Reaktionsflüssigkeit angestellt, das entwickelte Chlor, vielleicht mit etwas Nitrosylchlorid vermengt, in einer sauren Jodkaliumlsg. aufgefangen und das entbundene Jod mit Thiosulfat gemessen wurde. Es wurde das Nitrat mit einer gesättigten Lsg. von $MnCl_2$ in konz. HCl in einer CO_2-Atmosphäre erhitzt und das Destillat unter Vermeidung von Kautschuk- oder Korkverbb. in Jodkalium aufgefangen. Zum Schlufs wurde der Inhalt des Destillationskolbens mit dem der beiden mit Jodkaliumlsg. beschickten Apparate vereinigt und mit Thiosulfat titriert. Die gefundenen Zahlen wichen von den berechneten nach oben wie unten um gleichgrofse Mengen, von 0,0—1,0%, im Mittel um etwa $\pm$0,4% ab. (Sil. **46**. 117—23. Yale College. August.) BODLÄNDER.

G. Denigès, *Ergänzung zum toxikologischen Nachweis des Phosphors nach der Methode von Blandlot und Dusart.* Vf. weist die bei der Verbrennung des PH_3 in

dem Apparate genannter Autoren entstehende phosphorige Säure dadurch nach, daſs er dieselbe in einigen Tropfen W. löst und die Lsg. mit salpetersäurehaltigem Ammonmolybdat behandelt. Vf. wendet hierzu ein Gefäſs an, welches die Form eines V besitzt. (JPCh. [5.] **25**. 594—95. 15/6.) PROSKAUER.

B. Moreau, *Fällung der Phosphate und Arsenate durch molybdänsaures Ammon.* Die Fällung der Phosphate, insbesondere der Arsenate durch Ammoniummolybdat bietet noch gewisse Unregelmäſsigkeiten. Vf. wandte zur Aufklärung dieser Erscheinung stets eine Lsg. an, die so bereitet war, daſs 12 g Ammonmolybdat in 10 bis 15 g lauem W. gel. und die Lsg. in eine Mischung von 145 g HNO_3 und 30 g W. eingetragen wird. Das so entstehende Reagens ist klar und wird auf 1 l unter Erhitzen auf dem Wasserbade ergänzt; man läſst es erkalten und dekantiert nötigenfalls. Vf. hat ferner die Verhältnisse festgestellt, in welchen die Salpetersäure, Arsensäure und Phosphorsäure zum Reagens zugesetzt werden müssen, und daraufhin verfährt er bei der Bestimmung wie folgt: Das Volum des Reagens muſs wenigstens doppelt so groſs sein, wie dasjenige der Untersuchungsfl., wenn dieselbe 1%ig ist. Man nimmt 60 ccm des ersteren, erwärmt es auf dem Wasserbade fast bis zum Kochen, fügt dann 5 ccm HNO_3 und 20 ccm der 1% gemachten Phosphat- oder Arsenat-Lsg., sowie 6—8 g festes Ammoniumnitrat hinzu. Man erhitzt auf dem Wasserbade noch eine Viertelstunde unter häufigem Rühren und verfährt mit dem Nd. in bekannter Weise. (JPCh. [5.] **26**. 157—63. 15/8.) PROSKAUER.

Giambattista Franceschi, *Maſsanalytische Bestimmung der Arsensäure.* Die Methode gründet sich auf die Fällung der Arsensäure durch Eisenchlorid und die Erkennung der Endreaktion durch Rhodankalium. Je nachdem das Arseniat ein, zwei oder drei Atome Metall enthält, ist die Rk. verschieden, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$3AsKH_2O_4 + Fe_2Cl_6 = Fe_2(AsO_4H)_3 + 3KCl + 3HCl,$$
$$3AsK_2HO_4 + Fe_2Cl_6 = Fe_2(AsO_4H)_3 + 6KCl,$$
$$2AsK_3O_4 + Fe_2Cl_6 = Fe_2(AsO_4)_2 + 6KCl,$$

1 Mol. Fe_2Cl_6 (325 Teile) entsprechen somit drei oder auch, im letzten Falle 2 Mol. Arsensäure. Zur Bestimmung wendet man eine zehntelnormale Eisenchloridlsg. (32,5 g Fe_2Cl_6 pro Liter) an. Die nach der ersten Gleichung freiwerdende HCl schadet unter obwaltenden Verhältnissen der Genauigkeit des Vers. nicht. (Or. **15**. 192—95. Juni. Bologna. Chem.-Pharm. Lab. der Univ.) SACHSSE.

C. Reinhardt, *Neuer Apparat zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes im Eisen auf gasvolumetrischem Wege.* Der Apparat Vfs. soll die bisherigen Apparate, welche mit Hg als Sperrflüssigkeit arbeiten, ersetzen, und soll vor diesen folgende Vorzüge besitzen: 1. Vollständige Verbrennung des gesamten C zu CO_2, da die durch CrO_3 u. H_2SO_4 oxydierten C-Verbb. mittels einer elektrisch geglühten Pd-Spirale zu CO_2 verbrannt und durch Absorption bestimmt werden können. — 2. Genaues Einstellen und Ablesen des Hg-Niveaus mittels eines mit Libelle versehenen Visierlineals. — 3. Bequemes Auf- und Abwärtsbewegen des Hg-Gefäſses durch Abbalancierung des letzteren mit einem Pb-Gewicht. — 4. Genaue Temperaturermittelung im Innern der Gasbürette durch Einschmelzen eines Thermometers. — 5. Stabilität der ganzen Anordnung. — Der Apparat besteht aus folgenden Hauptteilen: *Entwicklungskölbchen A* (Fig. 68) mit eingeschmolzenem Hahntrichter *ab*. *A* hat 80 mm Durchmesser und faſst bis zum Halse ca. 240 ccm. Der Trichter *a* ist 25 mm lichtweit und 50 mm hoch. Der gläserne Kühler *B* ist in *A* eingeschliffen und durch Klemme *c* an der Messingstange *I* befestigt. *B* ist mit dem rechtwinklig gebogenen Rohr *C* verbunden. Die Kautschukligaturen aus Patentgummi sind 4 mm lichtweit u. von 4 mm Wandstärke. *C* ist durch Gummischlauch mit dem Hahnrohr *D* verbunden. *d* ist ein

Dreiweghahn, *e* und *f* sind zwei gewöhnliche Glashähne. — *Verbrennungsapparat E* ist dem WINKLER'schen CH_4-Verbrennungsapparat angepaſst. α und β sind 5 mm dicke Messingelektroden oder Cu-Elektroden, die durch den Gummistopfen der Pipette führen. Das obere Ende der Elektroden ist aus Pt und ist fein durchbohrt, während am unteren Ende die Polschrauben γ und δ angelötet sind. Durch die Bohrungen wird die Pd-Spirale ε geführt und mehrmals um die Pt-Enden gewickelt. ε stehe 20—25 mm von der Pipettenwölbung ab. — *CO_2-Absorptionsapparat F.* Die Glocke *q*, die nach oben mit Hahn *f* verbunden ist, wird mit Glasröhren gefüllt.

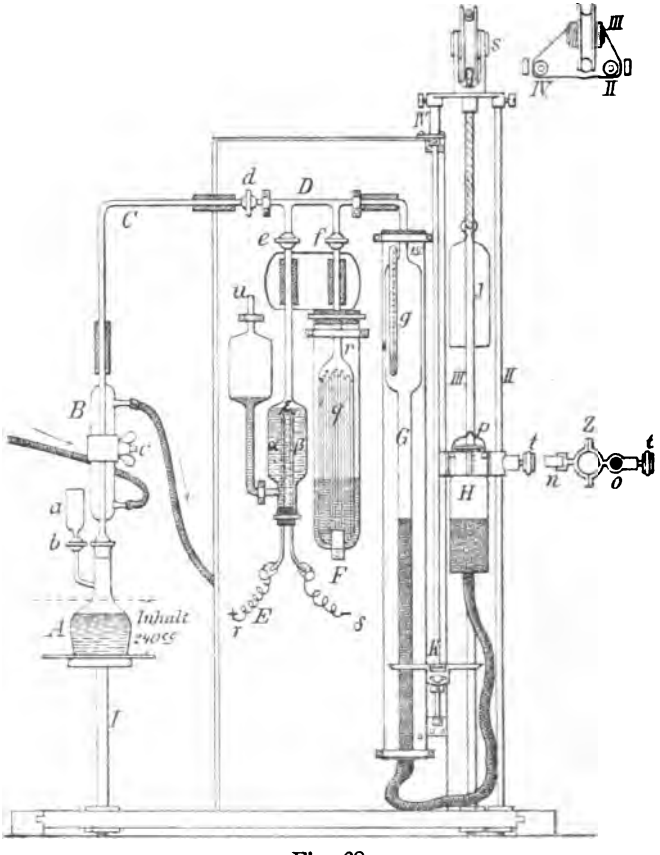


Fig. 68.

q wird von dem Glasgefäſse *r* umgeben, das oben durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. — *Die Gas- oder Meſspipette G* von 150 ccm Inhalt trägt im oberen Teile (ca. 100 ccm fassend) ein Thermometer *g* von 15—35° in $^1/_2$° geteilt, eingeschmolzen; der untere Teil ist von 50—0 ccm in $^1/_{10}$ ccm geteilt. Die Pipette ist durch einen gläsernen Mantel geschützt. — *Das Niveaugefäſs H* ist durch dickwandigen, grauen Gummischlauch mit *G* verbunden. Das Hg-Gefäſs wird durch das messingene Führungsstück *Z* gehalten und durch dieses leicht an der Messingstange *II* aufwärts bewegt, wobei Stellschraube *t* zur Arretierung dient. *Z* besteht aus den Hälften *n* und *o*, die durch vier Schrauben zusammengehalten werden. Zur

leichteren Hebung von *H* steht ein Fe-Bügel *p* mit dem an starker Hanfschnur hängenden Fe-Haken in Verb.; die Schnur führt über die Führungsrolle *s*, die auf der Messingstange *III* ruht u. auf der anderen Seite mit dem Pb-Gewicht *J* (50 mm dick, 140 mm hoch, 3 kg schwer) durch Haken verbunden ist. — *K* (Fig 69) *ist ein Visierapparat* mit verstellbarer Libelle. Die Libelle *i* ist auf das Visierlineal *h* festgeschraubt; *h* läfst sich in der Pfeilrichtung verschieben und mit der Stellschraube *k* feststellen. *k* läfst sich an einer Messingstange *l* auf und nieder bewegen und durch die Stellschraube *m* festhalten. — Der ganze Apparat ist auf ein Standbrett festgeschraubt unter Vermittlung entsprechender Messingständer. Dreiweghahn *d* ist auf der Rückseite des Standbrettes mit einem kleinen Kugelrohr (Fig. 70) verbunden. —

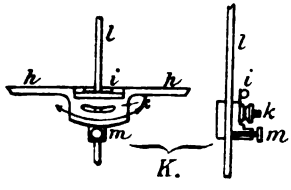


Fig. 69.

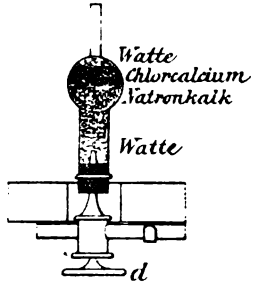


Fig. 70.

Fig. 71.

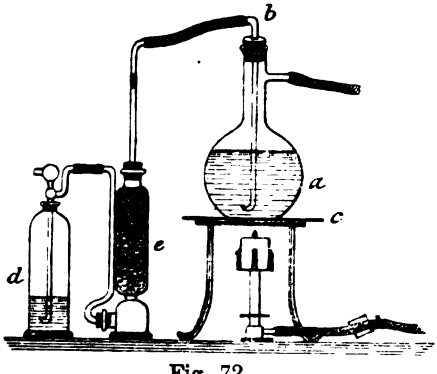


Fig. 72.

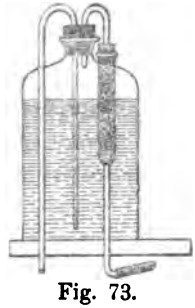


Fig. 73.

Fig. 71 ist ein Natronkalkschutzrohr, das durch Gummistopfen auf *a* des Kölbchens *A* beim Durchleiten von CO_2-freier Luft gesetzt wird. — *Erforderliche Lösungen*: 1. *$CuSO_4$-Lösung.* 200 g krystall. $CuSO_4$ werden im tarierten $^1/_4$ l-Becherglase eingewogen, in einem $1^1/_2$ l-Erlenmeyer mit 1 l W. übergossen und k. gelöst. Man filtriert durch ein ausgewaschenes doppeltes 12 cm-Filter Nr. 597 von Schleicher & Schüll in eine 1 l-Kappenflasche ab. — 2. *CrO_3-Lösung 1:1.* 500 g kryst. Cl-freie H_2CrO_4, werden in 500 ccm W. gel. und die Lsg. durch ein dichtes Glaswollfilter in eine 1 l-Kappenflasche filtriert. — 3. *Chromschwefelsäure* (D. 1,65). In einem 2 l-Erlenmeyer werden 250 ccm W. nach u. nach mit 1000 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) versetzt und zu dem h. Gemisch direkt 5 ccm H_2CrO_4-Lsg- 1 : 1 gefügt. Dieses Säuregemisch wird im Luftstrome (Fig. 72) in einem $1^3/_4$ l-Rundkolben 1 Stunde ausgekocht. Die Waschflasche *d* enthält konz. H_2SO_4, der Cylinder *e* unten und oben

Watte, in der Mitte Natronkalk. — 4. *Chromschwefelsäure* (D. 1,1). Man vermischt im $1^1/_2$-Erlenmeyer 850 ccm W. mit 100 ccm konz. H_2SO_4, fügt direkt 5 ccm H_2CrO_4-Lsg. 1 : 1 hinzu und kocht die Lsg. im Luftstrome. — 6. H_2O_2 (Lunge). HCl-freies Präparat, in gelben $^1/_2$ l-Flaschen mit Deckelstopfen zu beziehen. — 7. *NaOH.* 250 g reines NaOH übergießt man mit 1 l W., löst unter Umrühren auf, läßt einige Tage bedeckt stehen und filtriert die Lauge durch Watte in eine 1 l-Kappenflasche. Fig. 73 stellt ein Säuregefäß für die H_2CrO_4-Lsg. dar: Standflasche mit Blas- u. Heberrohr. Das oben erweiterte Blasrohr enthält unten u. oben Watte, in der Mitte $CaCl_2$.

Alle Teile des Apparates sind auf das sorgfältigste von Staub u. Fett zu reinigen, ebenso das Hg zur Füllung von H. Darauf schreitet man zur Füllung des Apparates und ermittelt in einem blinden Vers. den C-Gehalt der Reagenzien wie folgt: Man beschickt A. mit 20 ccm $CuSO_4$, dann mit 20 ccm H_2CrO_4 1 : 1. Hierauf entnimmt man 130 ccm Chromschwefelsäure (D. 1,65), schließt den Hahntrichter, gießt ihn voll Säure, öffnet den Hahn u. läßt so viel abfließen, daß noch etwas über *a* steht und schließt *a*. Den größten Teil der Säure gießt man direkt in den Kolben, fügt, dann noch vorsichtig 30 ccm Chromschwefelsäure (D. 1,1) hinzu, die die konz. Säure überschichtet. Es bleibt noch 40 ccm freier Raum in *A*. Das Kühlerende wird mit W. abgespritzt und in den Kolbenhals eingesenkt. Durch den Dreiweghahn stellt man die Verb. mit der Hg-Bürette her, hängt *J* ab, giebt etwa 20—30 mm Unterdruck, zündet den Brenner an, hält 1 Stunde die Fl. in schwachem Sd.; dann löscht man die Flamme, dreht den Dreiweghahn so, daß das Natronkalkröhrchen mit *A* in Verb. steht. Nun hängt man *J* an und stellt mit Hilfe des Visierlineals die Hg-Niveaus in der Bürette sowie im Niveaugefäß auf gleiche Höhe. Alsdann läßt man die CO_2 durch Öffnen des Hahnes vom CO_2-Absorptionsapparat unter Abheben des Niveaurohres etc. absorbieren. Dreimalige Absorption genügt. Schließlich treibt man auch noch die in *A* zurückgebliebene CO_2 auf bekannte Weise mittels H_2O_2 aus.

Man wägt zur Analyse ein: 3 g bei unter 0,5% C, 2 g bei 0,5—1% C, 1 g bei 1—$1^1/_2$% C, 0,5 g bei bis 2% C u. 0,3 bei 5% und mehr C. Die Bohrspäne sind durch absol. A. zu entfetten und über H_2SO_4 zu trocknen. Für 0,3—1 g Einwage nimmt man 10 ccm $CuSO_4$-Lsg.; für 2—3 g 20 ccm $CuSO_4$-Lsg. Die Proben bleiben $^1/_2$ Stunde mit der Cu-Lsg. stehen, und nach dem Verkupfern wird die Probe mit H_2CrO_4 1 : 1, dann mit Chromschwefelsäure (D. 1,65) und schließlich mit solcher von D. 1,1 überschichtet. — Folgende Mengenverhältnisse sind einzuhalten:

Einwage.	$CuSO_4$	H_2CrO_4 1 : 1	Chromschwefelsäure 1,65	Chromschwefelsäure 1,1
0,3—1 g	10 ccm	10 ccm	140 ccm	40 ccm
2 g	20 ccm	20 ccm	130 ccm	30 ccm
3 g	20 ccm	20 ccm	130 ccm	30 ccm.

Der Vers. folgt nun der Ausführung des blinden Vers. bis zur Absorption der CO_2. Nur wird der Gasrest nicht wie beim blinden Versuch. ausgetrieben, sondern das Gemisch wird in die Verbrennungspipette übergeführt, um event. unoxydierte C-Verbb. völlig zu verbrennen. — Beleganalysen weisen die beste Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse auf. — Schließlich giebt Vf. noch eine Tabelle zur Berechnung des C-Gehaltes im Eisen. 1 ccm CO_2 = 0,047—0,053% C. bei 1 g Einwage bei verschiedenen Temperaturen u. Drucken. (St. **12**. 648—55. Mai. Hütte Phönix. Lahr bei Ruhrort.) Hefelmann.

P. E. Browning, *Über die qualitative Trennung und den Nachweis von Strontium und Calcium durch die Einwirkung von Amylalkohol auf die Nitrate.* (Vgl. **92**. I. 828.) Wenn man Calciumnitrat mit einigen Tropfen W. und Amylalkohol kocht, bleibt auch bei Abwesenheit von Strontium ein kleiner, etwa 0,0003 g SrO

äquivalenter Rückstand, der aus Calciumnitrat besteht. Bei erneuter Auflösung desselben in W. und Kochen mit Amylalkohol erscheint er wieder, u. es ist wahrscheinlich, daſs er aus einem organischen Calciumsalz besteht, welches durch die Einw. von HNO_3 auf Amylalkohol gebildet wird. Glüht man den Rückstand, l. ihn darauf in HNO_3 auf und kocht von neuem mit Amylalkohol, so bildet sich kein neuer Rückstand bei Abwesenheit von Strontium, während auch Mengen von nur 0,0003 g SrO deutlich zu erkennen sind. Zur Ausführung der qualitativen Probe verwandelt man das Gemenge der Oxyde, das nicht mehr 0,2 g Nitraten entsprechen darf, in einem Reagensglase durch einige Tropfen HNO_3 in die Nitrate, fügt 5 ccm Amylalkohol hinzu, kocht, bis alles W. verjagt ist, gieſst durch ein trocknes Filter ab, wäscht mit etwa 5 ccm Äthylalkohol, glüht den Rückstand, wenn er so klein ist, daſs er möglicherweise nur aus Kalknitrat besteht, l. ihn in einem Tropfen HNO_3 und einigen Tropfen W. u. kocht von neuem mit 5 ccm Amylalkohol. Bleibt jetzt ein unl. Nd., so besteht dieser aus Strontiumnitrat, das nach spektroskopischer Prüfung von Calcium frei ist. Zu den vereinigten Filtraten giebt man etwa 2 ccm verd. H_2SO_4, die bei Ggw. von nur 0,0002 g CaO in 0,2 g $Sr(NO_3)_2$ einen deutlichen, flockigen Nd. Nd. innerhalb 5 Minuten hervorruft. Der Nd. ist nach spektroskopischer Prüfung frei von Strontium. (Sil. [3.] **43**. 386—88; JACh. **6**. 343—45.) BODLÄNDER.

R. B. Riggs, *Die Trennung des Magnesiumchlorids von den Chloriden von Natrium und Kalium mittels Amylalkohol.* Die quantitative Trennung beruht auf der Löslichkeit des wasserfreien Magnesiumchlorids in Amylalkohol und der Unlöslichkeit von Chlornatrium und Chlorkalium. Man verdampft die Lsg. der Chloride zur Trockne, l. den Rückstand in möglichst wenig W. und einigen Tropfen HCl, fügt 30—40 ccm Amylalkohol hinzu und verjagt das W. durch Kochen des Amylalkohols. Man kocht, bis das Volum der Fl. auf 10 ccm gesunken ist, und filtriert am besten durch einen durchbohrten Tiegel mit Asbestfilz unter Druck. Übersteigt die Menge der Chloride 0,2 g, so dekantiert man nur, löst den Rückstand in W. u. HCl auf u. fällt durch erneutes Kochen mit Amylalkohol. Man kann auch den Nd. durch Zufügen von W. und HCl vor dem Abgieſsen des Amylalkohols lösen und nochmals kochen. Das Filtrat dampft man im Platintiegel ein, fügt W. zu, ehe noch aller Amylalkohol verjagt ist, dampft weiter zur Trockne, giebt H_2SO_4 im geringen Überschuſs zu, verjagt letzteren, giebt nochmals etwas H_2SO_4 hinzu, verjagt den Überschuſs, glüht und wägt das Magnesiumsulfat, von dessen Gewicht man für je 10 ccm Amylalkohol, ausschlieſslich der Waschfl., die 0,000 51 g KCl, resp. 0,000 41 g NaCl äquivalente Menge der Sulfate abzieht. Sind beide Alkalichloride zugegen, so muſs man annehmen, daſs 0,000 91 g davon in die Lsg. gegangen sind. Den unl. Rückstand kann man in dem durchbohrten Tiegel trocknen und wägen oder mit W. in einen Platintiegel bringen, eindampfen, bis unter den F. der Chloride, erhitzen und wägen. Zu dem Gewicht ist die Menge der im Amylalkohol gelösten Alkalichloride, wie oben angegeben, zuzufügen. Die Beleganalysen ergeben eine gute Übereinstimmung der angewandten mit den gefundenen Mengen der drei Chloride. (Sil. **46**. 103—9; Hartford. August. [April.].) BODLÄNDER.

A. E. Barrows u. **Th. Turner**, *Die Bestimmung der Schlacke im Schmiedeeisen.* (JCh. **61**. 551—57. — C. **92**. II. 268.) ARENDT.

Alfred Ziegler, *Fortschritte in der Analyse von Chromstahl.* Vf. giebt 4 Vorschriften. I. 1—2 g Substanz l. man in HCl (1 : 3), oxydiert in der Porzellanschale mit H_2O_2, dampft zur Trockne ab und bringt die M. mit starker HCl in den Silbertiegel, der mit 6 g NaOH u. 3 g $NaNO_3$ oder mehr beschickt ist. Weniger gut bringt man die M. in einen Pt-Tiegel, der die sogen. Salpetersodaschm. enthält. Im übrigen verfährt man wie bei der Analyse von Ferrochrom (**91**. I. 552). — II. Man

giebt die Bohrspäne in einen Erlenmeyerkolben mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen. Die erste Durchbohrung trägt ein CO_2-Einführungsrohr, die zweite ein zweimal gebogenes Glasrohr, und die dritte verschließt man zeitweilig mit dem Daumen, um die Fl. durch CO_2-Druck auf das Filter zu drücken. In den Kolben giebt man 70° h. Kupferammonchloridlsg. (50 ccm auf 1 g Stahl). Die Zers. ist in $^1/_4$—$^3/_4$ Stde. beendet. Im übrigen verfährt man wie bei I. — III. a. Man oxydiert 1—2 g Substanz im Pt-Tiegel mit HNO_3 (D. 1,2), trocknet und schließt mit $NaHSO_4$ auf. b. Man kann zur Vorbereitung auch mit verd. H_2SO_4 l. und bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen erhitzen. Nach dem Kühlen l. man in h. W., filtriert und behandelt den Rückstand, unreine SiO_2, mit HF und schließt mit $NaHSO_4$ auf, das alles l. — Die Lsg. von a oder b erhitzt man und setzt 0,8%ig. $KMnO_4$-Lsg. zu, bis die rote Farbe einige Minuten bleibt. Alles Cr_2O_3 ist zu CrO_3 oxydiert. Man macht nun mit Na_2CO_3 alk., filtriert und behandelt das Filtrat, wie die Lsg. der NaOH-, $NaNO_3$-Schm. bei I weiter. — IV. Man l. in HCl, dampft zur Trockne, erwärmt einige Stdn. auf 120°, behandelt mit 99%ig. A. ($CrCl_3$ ist darin so gut wie unl.), filtriert unter Absaugen und behandelt den Rückstand mit NaOH-$NaNO_3$-Schm. Die alkoh. Lsg. prüfe man auf Cr. (D. **285**. 140—42.) HEFELMANN.

Alfred Ziegler, *Übersichtliche Bearbeitung der Ermittlungsweisen von Nickel in Nickelstahl und eine neue technische Art dieser Bestimmung.* Nickelstahl soll sich nach neueren Beschießungsproben als Material für Panzerplatten ganz besonders eignen. Nach einer kurzen Kritik der bekannten Verff. zur Trennung von Ni und Fe beschreibt Vf. ein neues Verf., das sich auf die Eigenschaft des *borsauren Ammons* gründet, in stark ammoniakalischer Lsg. so gut wie alles Fe, Mn, Al und andere ähnliche Elemente von Ni und Cu zu trennen. Da Ni dem Stahl kaum unter 1% zugesetzt wird, Würfelnickel auch nur geringe Mengen Cu enthält, so ist diese Trennung für die Praxis scharf genug, selbst, wenn Spuren Ni beim Fe-Nd. bleiben. — Zur Ausführung des Verfs benutzt man einen Teil der zur VOLHARD'schen Mn-Titrierung vorbereiteten schwefelsauren Lsg., oder man arbeitet wie folgt: Man löst zweimal 1 g (bei bis 8% Ni) vorsichtig mit aufgelegtem Deckel in einer Porzellanschale durch Königswasser oder HCl und H_2O_2, verdampft zur Trockne, scheidet SiO_2, wie üblich, ab, nimmt mit salzsaurem W. auf und filtriert. Nun gießt man die Lsg. langsam unter Umrühren in ein sd. Gemisch von borsaurem NH_4 u. NH_3 ein, dekantiert und filtriert das Abgegossene. Den Nd. übergießt man einmal mit konz. NH_3 und wäscht wiederholt mit k. W. aus. Das Filtrat wird auf 100 ccm eingeengt, filtriert und das Filtrat mit reinster KOH- oder NaOH-Lsg. zur Fällung des Ni versetzt. Das gefällte $Ni(OH)_2$ wird, unter Zugabe von etwas geschm. NH_4NO_3 in das Filter, noch naß in den tarierten Pt-Tiegel gebracht, langsam verkohlt, mit etwas rauchender HNO_3 befeuchtet, verascht u. über dem Gebläse geglüht. Der Rückstand wird durch $NaHSO_4$-Schm. auf Ggw. von SiO_2 geprüft. — Borsaures NH_4 ist in Pt-Gefäßen herzustellen. — Mn und Si sind, wie Vf. früher gezeigt hat, in Ni-Stahl zu bestimmen. Genaue C-Bestimmungen sind nach dem Verf. der nassen Verbrennung nach vorheriger Zers. durch Kupferammonchlorid, nicht nach EGGERTZ auszuführen. (D. **285**. 143—44.) HEFELMANN.

Jul. Wilh. Rothe, *Trennung des Eisens von anderen Elementen nach einem neuen Verfahren.* Die neue Trennungsmethode gründet sich auf die leichte Löslichkeit des sublimierten $FeCl_3$ in Ä. und auf die Unlöslichkeit des trockenen $NiCl_2$ u. $CoCl_2$ in Ä. — Trägt man in gekühlten Ä. von D. 0,720 sublimiertes $FeCl_3$ in kleinen Portionen ein, so wird $FeCl_3$ momentan unter schwachem Aufzischen mit olivengrüner Farbe klar gelöst. Die Lsg. zers. sich am Lichte unter Reduktion von $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ und unter Abscheidung braunschwarzer, humusartiger Massen, die zum Teil gelöst bleiben. Gießt man umgekehrt Ä. in dünnem Strahle auf sublimiertes $FeCl_3$

so tritt eine heftige Rk. und partielle Zers. des $FeCl_3$ ein; die Lsg. ist schmutzig braungelb und enthält einen flockigen Nd. Völlige Lsg. von $FeCl_3$ in Ä. wird bei Abwesenheit von freier HCl nicht erreicht, da $FeCl_3$ partiell in HCl und basisches Chlorid zers. wird. Der Übergang von $FeCl_3$ in den Ä. wird durch Zusatz von W. entziehenden Mitteln, z. B. H_2SO_4 oder HCl, erhöht. Beim vorsichtigen Zusatz von HCl wird $FeCl_3$ bis auf Spuren durch Ä. entzogen, jedoch niemals durch einmalige Ausschüttlung. Das Ätherextrakt stellt eine äth. Lsg. einer *HCl-Äthereisenchloridverbindung* dar, in der auf 1 Mol. Fe_2Cl_6 genau 2 Mol. HCl enthalten sind. Nach Abdestillieren des überschüssigen Ä. hinterbleibt eine in trockner Atmosphäre geruchlose, olivengrüne Fl., welche äußerst hygroskopisch ist und durch W. sogleich in $FeCl_3$, Ä. und HCl zers. wird. Über 60—70° erhitzt, erfolgt allmählich Zers. bei partieller Reduktion des $FeCl_3$ zu $FeCl_2$; bei 110° entweicht unter Gelbfärbung der Fl. Ä., bei 140° entwickeln sich reichliche nach Chloralhydrat riechende Dämpfe, während die M. braun und teerig wird; bei 150° entweicht HCl, darauf sublimiert etwas $FeCl_3$, und es hinterbleibt fast nur Fe_2O_3. Zerstreutes Licht zers. die reine Verb. nur langsam, direktes Licht dagegen schnell unter Abscheidung von $FeCl_2$-Krystallen ohne Ausscheidung humusartiger Körper. Der Verb. bleibt bei —35° fl. — Zum Ausschütteln des $FeCl_3$ benutzt Vf. nicht gewöhnliche Scheidetrichter, sondern eine parallele Anordnung zweier *Schüttelgefäße*, welche durch einen mit Kapillaren versehenen Dreiweghahn verbunden sind, und welche am oberen Ende durch mit Glashähnen absperrbaren Einfüllröhren versehen sind. Jedes der cylindrischen, nach oben und unten konisch zulaufenden Schüttelgefäße faßt 200 ccm. Beim Gebrauch öffnet man zunächst die beiden oberen Verschlußhähne und dreht den unteren Dreiweghahn so, daß er mit dem einen Schüttelgefäß verbunden ist, das zunächst die Fe-Lsg. aufnehmen soll. Durch die 4 mm Bohrung des oberen Verschlußhahnes dieses Schüttelgefäßes füllt man mittels langhalsigen Trichters die konz. $FeCl_3$-Lsg. unter Nachspülen von HCl (D. 1,1) ein. Das andere Schüttelgefäß wird auf gleiche Weise mit Ä. beschickt. Nach dem Entfernen des Trichters erzeugt man durch eine Gummiballdruckvorrichtung im Äthergefäß einen mäßigen Überdruck und dreht den Dreiweghahn nach dem Äthergefäß so weit, daß der Ä. mit mäßiger Geschwindigkeit in das $FeCl_3$-Gefäß einströmt. Man kühlt die Gefäße so ab, daß das Fl.-Gemisch nicht viel über 20° warm wird. Hat man $^9/_{10}$ des Ä. in das $FeCl_3$-Gefäß einströmen lassen, so bringt man den Dreiweghahn in seine frühere Stellung zurück, sperrt die Verschlußhähne ab, schüttelt kurze Zeit durch, öffnet darauf den Hahn des $FeCl_3$-Gefäßes, läßt den Rest des Ä. vollends in dieses einströmen, schüttelt nach Absperren des Äthergefäßes nochmals kräftig durch und überläßt die Fl. 2—3 Min. der Ruhe. Die meist noch durch Fe deutlich gefärbte Ä.-HCl läßt man nun, durch Eindrücken von wenig Luft beschleunigt, in das Äthergefäß überströmen, schüttelt die äth. $FeCl_3$-Lsg. zur völligen Abscheidung der letzten Anteile der Ä.-HCl kräftig durch u. läßt letztere dann noch in das Äthergefäß ab. Die äth. $FeCl_3$-Lsg. wird durch den Dreiweghahn unter Nachspülen von Ä. in das Sammelgefäß abgelassen. — Alle Fe^{III}-Salze werden beim wiederholten Ausschütteln mit Ä. aus HCl-Lsg. in Form von $FeCl_3$ an den Ä. abgegeben, Fe^{II}-Salze dagegen nicht, so daß das Verf. vielleicht eine exakte Trennung beider Salzreihen erlaubt. Mn^{II}-, Cr^{III}-, Ni^{II}- und Al^{III}-Salze geben, selbst bei Ggw. von Fe^{III}-Salzen, keine in Ä. l. Verbb., Co^{II}- und Cu^{II}-Salze werden etwa in gleichem Maße, jedoch in relativ geringer Menge gel., auch bei Ggw. stärkerer Mineralsäuren; Cu^{II}-Salze in geringerem Maße bei Gegenwart von NH_4-Salzen.

Bei Verwendung des Verfs. in der Eisenanalyse ist folgendes zu beachten: 1. Die Ggw. suspendierter Stoffe (SiO_2, C, Filterfasern) verlangsamt oder verhindert die scharfe Trennung der äth. von der HCl-Lsg. — 2. Alles Fe muß als Fe^{III} zugegen sein. — 3. Überschüssiges Cl, HNO_3 und andere Ä. zers. Agenzien sind zu ver-

meiden. — 4. Der Gehalt an HCl sei so groſs, daſs die rückständige, ätherhaltige HCl ein Gemisch von Ä. und 21—22%ige HCl (D^{19}. 1,100—1,105) ist.

Analyse von Eisen und Stahl. 5 g Substanz werden in einer Pt-Schale in 40 ccm HCl (D^{19}. 1,124) auf dem Wasserbade gel., die Lsg. wird behufs Abscheidung der SiO_2 auf dem Wasserbade, darauf auf dem Luftbade bei 120° eingetrocknet, der Rückstand mit 20 ccm HCl zum Sieden erhitzt, mit dem dreifachen Vol. h. W. verd., filtriert und mit h. W. ausgewaschen. (Die Entfernung der SiO_2 bei graphitfreien Proben kann auch durch Zusatz einiger Tropfen von konz. HF zur HCl-Lsg. geschehen.) Die Fe-Lsg. wird in einer Porzellanschale bis zum Entweichen von HCl-Dämpfen eingeengt, mit 10 ccm HCl versetzt u. bei Siedehitze durch 2—2,5 ccm tropfenweise zugesetzter HNO_3 (D. 1,4) oxydiert. Schlieſslich dampft man die $FeCl_3$-Lsg. zur Sirupsdicke oder bis zur Abscheidung bas. $FeCl_3$ ein. Die so vorbereitete Lsg., die etwa 10 ccm beträgt und 20 g wiegt, wird sodann in den beschriebenen Scheideapparat gebracht und in diesem auf 55—60 ccm mit HCl (D^{19}. 1,124) aufgefüllt. Zweimaliges Ausschütteln mit Ä. genügt. Bei Ggw. von relativ viel Cu oder Co schüttelt man beide Ätherausschüttlungen mit je 10 ccm HCl (D^{19}. 1,104) nach. Den Ä. gewinnt man aus der Fe-Lsg. nach Zusatz von 25—30 ccm W. durch Dest. wieder und reinigt ihn durch Rektifikation über CaO. — Die etwas Ä. enthaltende HCl-Lsg. wird in der Porzellanschale zur Vertreibung des Ä. auf dem Wasserbade erhitzt und schlieſslich fast zur Trockne gebracht, worauf die Trennung der Fe-freien Chloride nach bekannten Verf. erfolgt. — Bei Vorbereitung Al-haltiger Fe-Lsg. muſs die eingeengte HCl-Lsg. völlig klar und frei von ausgeschiedenen basischen Al-Salzen sein. — Bei Ggw. gröſserer Mengen von Mn, Ni, Al oder Cr entfernt man Fe wie folgt: Die zum Ausschütteln mit Ä. präparierten Lsgg. werden mit möglichst wenig W., 10—12 ccm, in das eine Schüttelgefäſs gespült, mit 100 ccm Ä. versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Nun wird nach und nach unter jedesmaligem Durchschütteln so viel HCl von D. 1,185 aus dem anderen Schüttelgefäſs in die Lsg. eingedrückt, bis sich die Farbe der HCl-Lsg. nicht mehr ändert. Die $FeCl_3$-Lsg. wird noch einmal mit 10 ccm HCl (D. 1,104) nachgeschüttelt, um die an den Wänden haftende konz. Lsg. von $MnCl_2$ etc. zu entfernen, ingleichen wird auch nach dem Ausschütteln mit der zweiten Portion Ä. das Gefäſs mit der verd. äth. $FeCl_3$-Lsg. noch einmal mit 10 ccm dieser Säure ausgeschüttelt. Unberücksichtigt bleiben die nach dem zweitem Ausschütteln noch vorhandenen Fe-Mengen. — Resultate sehr befriedigend. — Vor kurzem hat auch Hanriot (**92**. I. 716) auf die Möglichkeit der Trennung des $FeCl_3$ von anderen Cl-Verbb. durch Ä. bei Ggw. von HCl hingewiesen. (MTBerl. **10**. 132—42,) Hefelmann.

Frank L. Teed, *Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen von Blei in Gegenwart von Kupfer und Eisen.* Zum Nachweis kleinster Mengen von Pb in Handels-H_2SO_4 versetzt Vf. diese Säure unter Kühlen mit HCl. Alles Pb wird als $PbCl_2$ abgeschieden und giebt sich durch Opaleszenz der Säure zu erkennen. Das Verf. eignet sich auch zum Nachweis von Pb in Handelsweinsäure: Man verbrennt die Säure, behandelt die Asche mit reiner H_2SO_4 und darauf mit HCl. Auch HNO_3 ist ein Reagens auf Pb in H_2SO_4, ist aber bei weitem nicht so empfindlich als HCl. Gasförmige HCl eignet sich für genannte Probe nicht. — Zum Nachweis von Pb u. Cu in Limonaden, Mineralwässern etc. benutzt Vf. H_2S oder $(NH_4)HS$. Zur Trennung beider Metalle bei Ggw. von Fe versetzt Vf. eine gemessene Menge des Mineralwassers mit etwas NH_3 u. wenig KCN u. giebt darauf eine kleine Menge $(NH_4)HS$ hinzu. Pb wird als PbS gefällt, während Cu u. Fe gel. bleiben. Pb läſst sich auf diese Weise kolorimetrisch bestimmen. — In der Diskussion werden von verschiedenen Seiten die Vorzüge der K_2CrO_4-, bezw. $K_2Cr_2O_7$-Probe auf kleinste Mengen Pb in Wässern etc. hervorgehoben. E. Rassel Bodden erwähnt, daſs bei Ggw. von organ. Substanzen

CrO_3 leicht partiell zu Cr_2O_3 reduziert werde, dafs in solchen Fällen jedoch die Opaleszenz der Fl. die Ggw. von Pb anzeige. (Anl. **17**. 142—43. [Aug.*] London.) HEFELMANN.

Rod. Namias, *Mafsanalytische Bestimmung des Quecksilbers.* (Revue univ. des Mines; ChN. **66**. 90. 19/8.; C. **92**. I. 183.) BODLÄNDER.

G. Denigès, *Über die Konservierung von m-Phenylendiaminlösungen zum Nachweis der Nitrite und des Wasserstoffsuperoxydes.* Vf. schüttelt ammoniakalische Lsgg. von m-Phenylendiaminchlorhydrat (2 g in 100 ccm) mit Tierkohle wiederholt u. läfst 24 Stdn. lang stehen. Die über der Tierkohle befindliche Fl. hält sich unbegrenzt lange klar u. ungefärbt. Zum Nachweis des H_2O_2 kann man die Lsg. direkt benutzen; für die N_2O_3-Rk. säuert man aber 5 Tropfen des Reagens mit 5 ccm verd. (1 : 10) H_2SO_4 an. Beide Proben soll man in der Wärme ausführen. Neutrale wss. oder alkoh. Lsgg. von m-Phenylendiamin lassen sich durch Tierkohle nicht konservieren. (JPCh. [5.] **25**. 591—94. 15/6.) PROSKAUER.

O. Rosenbach, *Chromsäure als Reagens auf Eiweifs und Gallenfarbstoff im Harn.* Wenige Tropfen einer 5%igen Chromsäurelsg. werden schwach angesäuertem Harn zugesetzt, wobei das Eiweifs, auch wenn es nur in geringer Menge vorhanden ist, in Flocken herausfällt. Phosphate und Urate beeinträchtigen die Probe nicht.

Bei Ggw. von Gallenfarbstoffen nimmt der Harn auf Zusatz der CrO_3-Lsg. eine intensiv grüne Färbung an. Die CrO_3 mufs tropfenweise unter stetem Umschütteln zugesetzt werden, sonst färbt sich die Fl. schliefslich braunrot. Je stärker der Gallenfarbstoffgehalt ist, desto vorsichtiger mufs der Zusatz geschehen. Vor der HNO_3 hat die CrO_3 den Vorteil voraus, dafs sie keine andere Farbenveränderungen hervorruft. Auch beim Auftupfen des Reagens auf ein Filter, durch das man ikterischen Harn filtriert hat, erhält man eine einwurfsfreie Rk., da sie nur den grünen Farbenton liefert. (DMW. 1892. Nr. 17; PZtg. **37**. 489. 6/8.) PROSKAUER.

C. Guldensteeden-Egeling, *Prüfung von gerbsaurem Chinin.* Die von HIRSCHSOHN (**90**. I. 446) für schwefelsaures Chinin empfohlene Prüfung, Ausziehen mit Chloroform-Petroläther und Verdünnen mit Petroläther, wobei Nebenalkaloide durch Trübung angezeigt werden, giebt nur bei wasserhaltigem, kryst. Salz richtige Resultate. Wird gerbsaures Chinin in schwefelsaures verwandelt und dessen Lsg. zur Trockne gebracht, so erfolgt bei Anwendung der Methode HIRSCHSOHN's Trübung, auch wenn reines Chinin vorliegt, da eben das wasserfreie Chininsulfat auch durch Petroläther gefällt wird. Vf. hält daher in diesem und ähnlichen Fällen die Chromatprobe für bequemer. Zum Extrahieren der Gesamtalkaloide aus der Rohware zieht Vf. mit der niederländischen Pharmakopöe Chloroform dem von DE VRIJ vorgeschlagenen Äther vor, da letzterer Cinchonin, wenn davon mehr als 2% vorhanden sind, nicht mehr vollständig auszieht. (NedPh. 1892. 198—202. Juli.) MUHLERT.

E. Laves, *Über den Nachweis und die Bestimmung von Zucker im Harn.* In zweifelhaften Fällen der Beurteilung diabetischer Harne soll man die Phenylhydrazinprobe anstellen. 10—20 ccm Harn werden mit 3—6 ccm einer konz. frisch bereiteten Lsg. gleicher Vol. Phenylhydrazinchlorhydrates und Natriumacetat 1 Std. lang erhitzt, worauf sich die bekannten Krystalle abscheiden. Zur quant. Bestimmung werden 20 ccm Harn mit 5 ccm obiger Phenylhydrazinlsg. erhitzt, wobei die Fl. nahezu verdunstet. Der Rückstand wird mit 40 ccm A. gel., 30 ccm davon abfiltriert, verdunstet, der Rückstand mit W. ausgezogen und das darin unl. Glykosazon auf einem gewogenen Filter getrocknet und gewogen. Über die Brauchbarkeit der Methode wird Vf. noch Unterss. anstellen. (PP. 1892. 739; PCH. **33**. 447—48. 4/8.) PROSK.

R. v. Jaksch, *Eine neue Methode zum Nachweise kleiner Mengen von Gallenfarbstoff im Blute.* 10—15 ccm Blut filtriert man, nachdem dasselbe $^1/_2$—1 Std. ge-

standen hatte, mittels Saugpumpe durch eine Asbestlage. Das klare bernsteingelbe Serum läfst man dann durch Erwärmen auf 78—80° C. in dünner Schicht erstarren. Gallenfarbstofffreies Serum ist milchig getrübt, hellgelb gefärbt, gallenfarbstoffhaltiges dagegen leicht grünlich. Letzteres nimmt bei wiederholtem Erwärmen auf 50—60° C. eine intensive grasgrüne Farbe (Bilirubin) an. Das Verf. dient auch zur Entscheidung der Frage, ob Hämoglobinämie besteht, ob also das Serum Blutfarbstoff gel. enthält. In diesem Falle wird dasselbe beim Erstarren braun. (Med.-chirurg. Rundsch.; PCH. **33**. 448. 4/8.) PROSKAUER.

E. Julius, *Entfernung von Kupfer aus zuckerhaltigen Lösungen.* Bei der Milchuntersuchung wird nach dem Ausfällen des Caseïns durch $CuSO_4$ (Methode von RITTHAUSEN) ein Cu-haltiges Filtrat erhalten, in welchem noch der Milchzucker zu bestimmen ist. Um das hierbei störende Kupfer zu entfernen, bedient sich Verfasserin mit Erfolg des frisch gefällten, gut (!) ausgewaschenen kohlensauren Kalks. (NedPh. 1892. 209. Juli.) MUHLERT.

J. Schaap, *Trennung von Salicylsäure und Bensoësäure.* Man kann nach Vf. aus einer Lsg. beider Säuren die Salicylsäure durch Bromwasser i. Ü. als Dibromid fällen und nach dem Trocknen bei 30° als solches wägen. (NedPh. 1892. 216. Juli.) MUHLERT.

Guichard, *Bestimmung der Stärke und Einwirkung verdünnter Säuren auf Cellulose.* Um die Stärke behufs ihrer Bestimmung zu verzuckern, hat Vf. die Einw. verschiedener Säuren untersucht und hat mit Salpetersäure die besten Resultate erhalten. Die passendste Konzentration ist 10%. Kocht man eine stärkehaltige Substanz am Rückflufskühler mit Salpetersäure von 36°, die man auf das Zehnfache verdünnt hat, so hat man in einer Stunde vollkommene Verzuckerung, die Lsg. ist schwach strohgelb gefärbt, eine Färbung, die für polarimetrische Beobachtung sehr vorteilhaft ist. HCl giebt dagegen eine ungünstig braunviolette Färbung. Tierkohle entfärbt diese Lsgg. Vf. wendet 4,5 oder 15 g gut verriebene, stärkehaltige Substanz und 100 ccm Salpetersäure von 10% an. Von Interesse war es nun, den Einflufs der N-haltigen Substanz und der Cellulose auf dieses Verfahren zu untersuchen. Die N-haltigen Substanzen wandeln sich in eine gelbe, in W. wl. und dieses gelbfärbende Substanz um, die die Polarisationsebene nach links drehen, aber von Tierkohle rasch entfernt werden. Die Cellulose giebt durch Verzuckerung ebenfalls Prodd., die auf das polarisierte Licht wirken, es mufs also für dieselben eine Korrektion angebracht werden, die DELBRÜCK für das Verfahren mit Schwefelsäure bereits bestimmt hat. Vf. hat 10 g Mehl mit Diastase verzuckert, den Rückstand ausgewaschen, dann mit verd. Salpetersäure, wie oben, behandelt und die erhaltene Fl. polarisiert. Hieraus ergeben sich gewisse Koeffizienten zur Korrektion bei Anwesenheit von Cellulose.

Um die Lsg. der Cellulose ganz zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, das Mehl mit der sauren Fl. bis zum Verschwinden der Jodreaktion zu kochen, zu filtrieren und dann am Rückflufskühler zu verzuckern. Dieses Verfahren giebt Werte, die den nach dem obigen Verfahren erhaltenen korrigierten Werten sehr nahe liegen. Vf. bedient sich der folgenden, sehr kurzen Methode: Man kocht am Rückflufskühler mit 90 ccm. gesättigter Oxalsäurelsg. eine Stunde lang, läfst abkühlen und setzt 100 ccm Salpetersäure zu. Dann filtriert man eine genügende Menge der Fl., was rasch vor sich geht, und verzuckert durch einstündiges Kochen. Die Fl. enthält nach dem Kochen mit Oxalsäure l. Stärke, Dextrin und etwas Glykose. Der ausgewaschene Rückstand enthält keine Stärke mehr und kann zur Bestimmung der unl. Substanzen gewogen werden.

Behandelt man eine Cellulose mit sd. verd. Salpetersäure, so erhält man eine mehr oder minder gelbliche Färbung der Fl., je nach der Menge der in der Cellulose enthaltenen N-haltigen Substanzen. Die Fl. reduziert FEHLING'sche Fl. und giebt

am Polarimeter eine veränderliche Ablenkung je nach der Natur der Cellulose. Bei längerer Einw. der Salpetersäure verschwindet der Zucker, gleichzeitig wird die anfangs gelbliche Cellulose weifs, und es bildet sich eine geringe Menge einer Nitroverb. Die verzuckernde Wirkung hört also bei einem gewissen Augenblick auf, und dies kann zur Bestimmung der in der Cellulose enthaltenen verzuckerbaren Substanzen benutzt werden. Der Rückstand besteht nicht allein aus Cellulose. Aufser den erwähnten Nitroprodd., die man wenigstens teilweise mit A. und Ä. auswaschen kann, enthält dieselbe Hydrocellulose. Farbstoffe werden durch den Rückstand nicht fixiert, was ihn von Oxycellulose unterscheidet. An der Luft ist der Rückstand unveränderlich, durch Jod und Schwefelsäure wird er blau gefärbt. (BPar. [3.] **7**. 554—60. 20/7.) SACHSSE.

G. Denigès, *Anwendung der Metaphosphorsäure zur Abscheidung der Eiweifsstoffe der Milch bei der Bestimmung der Laktose.* Man wendet zu diesem Zweck entweder basisch essigsaures Blei oder essigsaures Quecksilber an. Durch das Bleisalz werden die Eiweifssubstanzen nicht vollständig gefällt, und das Quecksilbersalz hat den Nachteil, dafs es quecksilberhaltige Fll. liefert, die die Metallteile der Polarisationsröhren angreifen, wenn man das Hg nicht erst vorher durch H_2S entfernt. Die Nachteile, die der Gebrauch der genannten Fällungsmittel mit sich bringt, kann man vermeiden, wenn man statt derselben Metaphosphorsäure oder Na-Metaphosphat anwendet. Man erhält dieses Salz durch Erhitzen des phosphorsauren Ammoniaknatrons. Von dem Prod. bereitet man sich in der Kälte eine 5%ige Lsg., die sich sehr lange hält, ohne wesentlich in Orthophosphat überzugehen. Selbst in der Wärme ist die Hydratation viel langsamer, als man glauben sollte, und man kann daher in Fällen, wo Eile notwendig ist, das Reagens auch in der Wärme l. Man bringt in einem kleinen Ballon 50 ccm W. zum Sieden und setzt 5,7 g des feingepulverten Metaphosphats hinzu. Nach fünf Minuten Sieden ist die Lsg. vollendet. Man setzt 50 ccm k. W. hinzu, kühlt rasch ab und füllt auf 100 ccm auf. 12% ungefähr des Salzes werden dadurch in Orthophosphat umgewandelt, und es bleiben also in der Fl. ungefähr 5,0 g nicht umgewandeltes Salz.

Zur Koagulierung der Eiweifsstoffe bringt man in eine 100 ccm-Flasche 10 ccm Milch, 2,5 ccm der Metaphosphatlsg. und 60—70 ccm W. und schüttelt um. Dann setzt man 0,3 ccm Essigsäure oder besser 0,5 ccm HCl zu (die man immer bei Frauenmilch oder Eselinnenmilch anzuwenden hat), füllt auf 100 ccm auf, schüttelt um und filtriert. Die ersten Tropfen sind meist trübe, namentlich mit Frauenmilch, die Fl. klärt sich indes rasch und enthält keine Spur von Eiweifsstoffen, denn sie ist ohne Einw. auf die Reagenzien von MILLON, TANRET und ESBACH und entfärbt FEHLING'sche Lsg. wie eine wss. Laktoselsg., ohne die violette Übergangsfarbe zu geben, die man gewöhnlich mit dem bleihaltigen Serum erhält. Durch besondere Versuche überzeugte sich Vf., dafs die Metaphosphorsäure das Rotations- und Reduktionsvermögen des Milchzuckers in wss. Lsg. nicht modifiziert, und dafs Essigsäure und Salzsäure in den angewandten Dosen selbst bei längerer Aufbewahrung auf den Zucker ohne Einw. sind. Handelt es sich um Analyse käuflicher Kuhmilch, die mit Saccharose versetzt sein kann, so ist die Anwendung der Essigsäure vorzuziehen. (BPar. [3.] **7**. 493—99. 20/7.) SACHSSE.

A. Kleeberg, *Über einen einfachen Nachweis von Weizenmehl im Roggenmehl.* Der Nachweis gründet sich auf die bekannte Eigenschaft des Weizenklebers, sich leicht auskneten zu lassen, während der Roggenkleber dies nicht gestattet. Das Verf. ist kurz folgendes: Man beschickt einen Objektträger mit zwei mäfsig gehäuften Lanzettspitzen Mehl, fügt 5—6 Tropfen W. von 40—50° hinzu u. verrührt gut. Nach dem gründlichen Verrühren mufs noch so viel W. zugegen sein, dafs kein Brei entstanden ist, sondern dafs vielmehr die Mehlpartikelchen immer noch im W. schwimmen. Die

Mischung von Mehl u. W. wird nun auf $^2/_3$—$^3/_4$ des Objektträgers verteilt und ein zweiter Objektträger zu $^2/_3$—$^3/_4$ so darauf gelegt, daſs das freie Ende des einen rechts, das des anderen links zu liegen kommt. Man drückt nun beide Platten fest aufeinander, wischt die hervorquellende Fl. ab und schiebt, indem man rechts u. links die überstehenden Teile der Objektträger erfaſst, beide aneinander einige Male hin und her. Bei Ggw. von Weizenmehl treten schon beim Aufeinanderdrücken der Glasplatten lichte weiſse Flächen auf, die sich beim Verschieben der Platten in Nudeln auswalzen lassen. Die so entstandenen Nudeln geben ein Maſs für den vorhandenen Weizenkleber ab. Diese Nudelprobe soll noch den Nachweis von 5% Weizenmehl im Roggenmehl gestatten, vorausgesetzt, daſs der Weizenkleber noch unverändert, u. der Experimentator sehr geübt ist. — Auf der Ausknetbarkeit des Weizenklebers scheint es nach Ansicht Vfs. auch zu beruhen, daſs im Weizenmehle so viele Endospermzellen auftreten, die meist noch mit einer dünnen Zellmembran umgeben, öfters aber auch ohne dieselbe sind. Der Kleber hält die Stärkekörnchen beim Weizen zusammen, nicht aber die Zellenmembran; beim Roggenmehl hat die Stärke die Zellen verlassen, und die dickeren, porösen Zellmembranen treten in gröſseren Gewebsfetzen auf. (ChZ. **16**. 1071—72.) HEFELMANN.

J. Pinette, *Zur Nikotinbestimmung in Tabakslaugen.* Zur schnellen annähernden Bestimmung des Nikotingehaltes in Tabaksextrakten des Handels empfiehlt Vf. nachstehendes Verf.: 10 g Tabakslauge werden in einem 50 ccm-Kölbchen bis zur Marke verd., und 10 ccm dieser Lsg. in eine Scheidebürette übergeführt. Diese 2 g Lauge entsprechende Menge wird mit 30 ccm verd. NaOH und Ä. bis ca. 150 ccm versetzt. Man schüttelt das Gemisch gut durch, läſst absetzen, liest den Stand der äther. Lsg. ab, pipettiert 25 ccm in eine Porzellanschale, läſst bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, versetzt mit Kochenilletinktur und titriert mit $^1/_{10}$N.-H_2SO_4 von violettblau auf zwiebelrot, 1 ccm $^1/_{10}$N.-H_2SO_4 entsp. 0,0162 g Nikotin. — Die Resultate dieses Verf. stimmen mit denen nach dem bekannten umständlicheren Titrierverfahren mittels Kaliumquecksilberjodid überein. Beleganalysen fehlen. (ChZ. **16**. 1072. Bremen.) HEFELMANN.

Gerhard Lange, *Zur Extraktbestimmung in Verschnittweinen.* Vf. stimmt MECKE (**92**. I. 967) u. FRÜHLING (**92**. II. 271) in allen Stücken bei in der abfälligen Kritik der „vorläufigen zollamtlichen Vorschriften". (Schon durch die ältere Arbeit von H. WACHTER [Der Weinbau, 1882, 91; KÖNIG, Chem. d. menschl. Nahrungsmittel, 3. Aufl. I. 881] und andere Arbeiten ist gezeigt worden, daſs die indirekte Extraktbestimmung durch Bestimmung von D. des entgeisteten Weines und Berechnung nach den Tabellen von HAGER oder BALLING fast stets andere Werte liefert, als die direkte Extraktbestimmung durch Eindampfen u. Trocknen. D. Ref.) (ZAng. 1892. 417—18. Hannover.) HEFELMANN.

W. Stoeder, *Quantitative Bestimmung von unverseifbaren Kohlenwasserstoffverbindungen in fetten Ölen, Schmalz und Wachs.* Von dem betr. Öl etc. werden 10 g verseift, die Seife auf dem Wasserbad mit 50 g reinem Sand verrieben u. zuletzt im Exsikkator getrocknet. Dann wird mit PAe. digeriert, bis ein Tropfen desselben auf Papier keinen Fettfleck hinterläſst, und die Lsg. abgedampft. Der Rest, welcher noch etwas Seife enthält, wird mit 25 g starker H_2SO_4 erwärmt, mit Ätzkali im Überschuſs versetzt, wie oben getrocknet und wieder extrahiert. Nach dem Verdampfen des Extraktes hinterbleiben nun die unverseifbaren KW-stoffe in reiner Form. Wachs muſs mit alkoh. Natronlauge verseift werden. Ist auch Harz vorhanden, so muſs dasselbe vorher durch warmes Extrahieren der geschmolzenen M. mit 5 Teilen 70%ig. A. entfernt werden. (NedPh. 1892. 207. Juli.) MUHLERT.

Schluſs der Redaktion: den 6. September 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. Nr. 13. 28. September.

Apparate.

Gerhard Lange, *Zur Anwendung der Zentrifuge im Laboratorium.* Vf. referiert über die W. THÖRNER'schen Arbeiten auf diesem Gebiete (**92**. II. 539) und bestätigt dessen günstige Resultate, ohne denselben etwas Neues hinzuzufügen. (ZAng. 1892. 488—90. Hannover.) HEFELMANN.

Holde, *Extraktionsapparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten und breiigen Substanzen.* Der Apparat (Fig. 74) gestattet die Extraktion von Substanzen beliebiger Konsistenz, insbesondere die Fettbestimmung in flüssigen Fettemulsionen, in Milch etc. In den Kolben *A* giebt man das Extraktionsmittel. Der Cylinder *B* enthält das in den Boden eingeschmolzene Heberrohr *a*, das unten schräg abgeschnitten ist, ferner das in den Boden eingeschmolzene Aufsteigrohr *c* für die Ätherdämpfe sowie das frei in den Cylinder aufzustellende Trichterrohr *b*, das den im Kühler *C* verdichteten Ä. auffängt und nach dem Boden von *B* leitet. Die zu extrahierende Fl. wird in *B* bis ca. 3 cm unter dem unteren Ende des kurzen Heberschenkels eingefüllt. — Das Ende der Extraktion erkennt man am Aufhören der Schlierenbildung in der äth. Lsg. *B* faſst 150—500 ccm. Das Heberrohr *a* darf nur 2 mm lichtweit sein, *c* dagegen 6—8 mm. (Bezugsquelle: KÄHLER & MARTINI in Berlin, Wilhelmstraſse 50.) — Um beim Extrahieren der Emulsionen von Fetten, Seifen u. W. ein Übereiſsen leichter voluminöser Emulsionen in den Ä. zu vermeiden, sättigt man die wss. zu extrahierende Fl. mit einem leicht lösl. Salz, etwa K_2SO_4. (MTBerl. **10**. 130—32.) HEFELMANN.

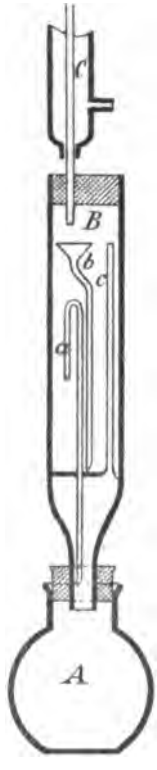


Fig. 74.

C. Schulze und **B. Tollens**, *XXII. Über einen einfachen Apparat zum Verdampfen im Vakuum.* Fll., resp. Lgg., welche leicht in der Hitze zersetzliche Körper, z. B. Zuckerarten, enthalten, werden am besten in Vakuumverdampfapparaten konzentriert, in welchen infolge der Erniedrigung der Siedepunkte u. der Beschleunigung der Abdampfung weniger Zers. eintritt. Der von den Vffn. nach dem Prinzip des YARYAN'schen Verdampfungsapparates konstruierte Apparat ist, wie folgt (siehe Fig. 75), zusammengesetzt: Die einzudampfende Fl. wird aus einem seitwärts stehenden Gefäſs mittels eines heberartigen, mit Glashahn versehenen Glasrohres in das im Wasserbade erhitzte Kupferschlangenrohr (*a*) gesogen. Die Schnelligkeit des Stromes ist durch den Glashahn regulierbar und läſst sich durch den gläsernen Aufsatz auf der Mündung der Kupferschlange beobachten. In dem Kupferrohr wird durch eine

Wasserstrahlluftpumpe (*e*) ein Vakuum unterhalten. Beim Durchfließen durch das Kupferrohr verdampft der größte Teil des W., das von der Luftpumpe über *b*, *c*, *d*, *e* entfernt wird, und die konzentriert durch das Glasrohr *b* in die luftdicht verschlossene Vorlage *f* fließende Fl. war nur sehr kurze Zeit der Hitze des sd. Wasserbades ausgesetzt gewesen. Die Vorlage *f* kann nach Bedarf u. nach dem Einlassen von Luft mittels eines Hebers entleert werden. Die mit dem Kühler *c* u. der Strahlpumpe *e* luftdicht verbundene Flasche *d* wird beständig evakuiert und zugleich gekühlt. — Der Apparat kann 4—5 l dünne Fl. in der Stunde auf 1 l eindampfen.

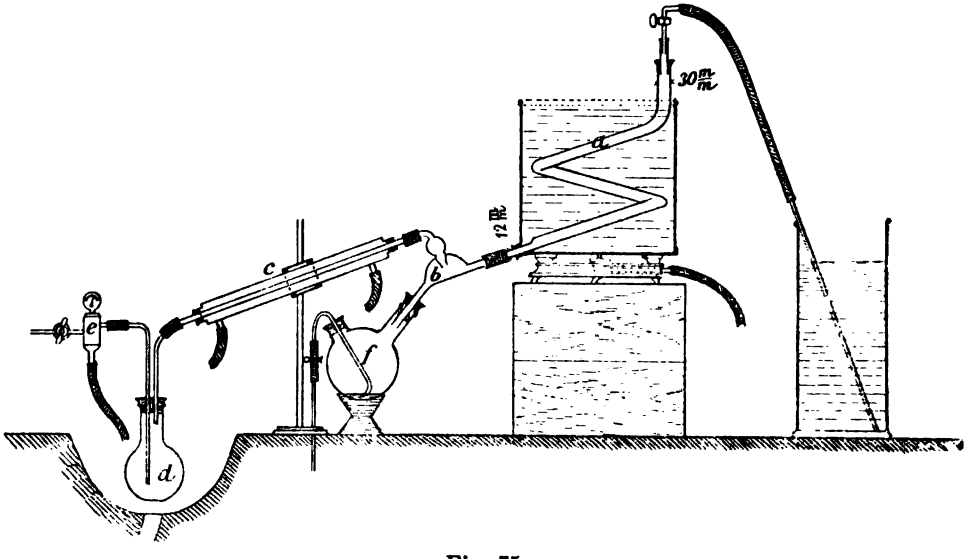


Fig. 75.

Am besten geschieh das Eindampfen nicht ganz zum Sirup, um das Durchfließen der Lsg. nicht zu sehr zu verlangsamen. (A. **271**. 46—48. 5/7. [15/4.] Göttingen. Agrikultur-chem. Lab.) WACHTER.

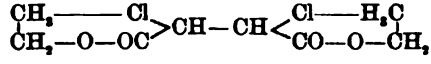
Allgemeine und physikalische Chemie.

Gaetano Magnanini, *Einfluß der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit wässerig-alkoholischer Lösungen organischer Säuren.* Aus seinen früheren Arbeiten hat Vf. folgende Schlüsse ziehen können: 1. In wss. Lsg. von organischen Säuren, die keine Hydroxyle enthalten, erzeugt Zusatz von Borsäure keine Vermehrung der elektrischen Leitfähigkeit. 2. In wss. Lsgg. von Oxysäuren, die wenigstens ein alkoh. Hydroxyl in α-Stellung mit dem Carboxyl enthalten, oder, wenn es sich um aromatische Oxysäuren handelt, die ein Phenolhydroxyl in o-Stellung haben, bewirkt Borsäure eine mehr oder weniger beträchtliche Vermehrung der Leitfähigkeit. 3. In wss. Lsgg. von Oxysäuren, die kein alkoh. Hydroxyl in α-Stellung mit dem Carboxyl enthalten oder kein Phenolhydroxyl in o-Stellung bewirkt Borsäure in der Regel keine Vermehrung der Leitfähigkeit. Indes kann für aromatische Oxysäuren, die zwei oder mehrere Hydroxyle in o-Stellung unter sich enthalten, eine merkbare Vermehrung der Leitfähigkeit stattfinden, auch wenn keines der Hydroxyle sich in o-Stellung mit dem Carboxyl befindet. Die Methode der Borsäure kann somit als

diagnostische Methode zur Erkennung der Konstitution von Oxysäuren angewandt werden. Zu ihrer Anwendung ist aber nötig, daſs die organischen Säuren in W. l. sind; wollte man A. als Lösungsmittel verwenden, so muſste vorher dessen Einfluſs untersucht werden. Vf. hat nun im Ganzen fünf alkoh. Lsgg. angewandt, deren Prozentgehalt an A. zwischen 18 u. 73% lag, u. in diesen Lsgg. das Verhalten der früher in wss. Lsg. unters. Säuren nach Zusatz von Borsäure geprüft. Diejenigen Säuren, die in wss. Lsg. eine Vermehrung der Leitfähigkeit nach Zusatz von Borsäure zeigen, zeigen dieselbe auch in wss.-alkoh. Lsg., u. die für wss. Lsgg. geltenden Regeln lassen sich daher auch auf alkoh. Lsgg. ausdehnen. (Gz. **22**. 541—58. 7/7.)

SACHSSE.

J. A. Le Bel, *Über den Wechsel des Vorzeichens des Drehungsvermögens.* Vf. führt zunächst aus, daſs ein Unterschied zwischen VAN'T HOFF's und seiner Anschauungsweise darin besteht, daſs dieser die Atome innerhalb des Moleküls CX_4 als unbeweglich nach den Ecken des regulären Tetraeders um C gruppiert annimmt, während Vf. glaubt, daſs sie innerhalb einer Gleichgewichtszone, welche sich zwischen ihrer gegenseitigen Anziehung u. zwischen der bei weiterer Annäherung stattfindenden Abstoſsung herstellt, verschiedene Lagen annehmen können. Gegen VAN'T HOFF spricht, daſs Körper der Formel CX_4 nicht im regulären System krystallisieren, z. B. $SnBr_4$ und CJ_4. Die Zu- u. Abnahme des Drehungsvermögens bei Substitution hält Vf. für eine Funktion des Molekulargewichts der Substituenten. Eine scheinbare Ausnahme hiervon bildet das Chlorid des Weinsäureäthers, $C_2H_2Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$. Während der Ä. selbst rechtsdrehend ist, ist dieser linksdrehend, obwohl das für OH



eintretende Cl die Gruppe $CO_2C_2H_5$ nicht an Molekulargewicht übertrifft. Vf. erklärt dies durch Annahme der begünstigten Lagerung, welche durch Anziehung zwischen dem Chlor und dem Wasserstoff des Äthyls hervorgebracht wird. (BPar. [3.] **7**. 613 bis 619. 20/8.)

MUHLERT.

Franz Freyer und **Victor Meyer**, *Über die relativen Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen.* Von den organischen Halogenverbb. zeigen die Chloride den niedrigsten, die Jodide den höchsten K. und gleiches gilt für die leichtflüchtigen anorganischen Halogenverbb. Bei den schwer flüchtigen anorganischen Haloiden ist das Verhalten umgekehrt. Es ist daher wahrscheinlich, daſs zwischen den leichter und den schwerer flüchtigen Körpern eine Grenze liegt, bei welcher die Siedepunkte der verschiedenen Haloidsalze zusammenfallen. Die Vff. haben deshalb K. der Chlor- und Bromverbb. des Quecksilbers, Wismuts und Zinns bestimmt. Die folgende Zusammenstellung der bisher bekannten K. von Bromiden und Chloriden zeigt, daſs die Temperatur, bei welcher die K. analoger anorganischer Chlor- und Bromverbb. annähernd zusammenfallen, zwischen 450° und 600° liegt:

	K
Bortrichlorid	17°, -bromid 90°,
Siliciumtetrachlorid	59°, -bromid 153°,
Phosphortrichlorid	76°, -bromid 175°,
Antimontrichlorid	223°, -bromid 275°,
Quecksilberchlorid	307°, -bromid 325°,
Wismutchlorid	447°, -bromid 453°,
Zinnchlorür	606°, -bromür 619°,
Zinkchlorid	730°, -bromid 650°.

Zur weiteren Kontrolle der von den Vff. angewandten, luftthermometrischen Methode (**92**. I. 660) wurde nach derselben K. des Schwefels bestimmt und in drei

Bestimmungen 445,8, 443,7 u. 444,2° erhalten, während der wirkliche Wert 448° beträgt. (ZAnorg. **2**. 1—6. Heidelberg. 3/9.) BODLÄNDER.

R. D. Phookan, *Über Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären.* V. MEYER hat (**90**. I. 745. II. 373) die Beobachtung gemacht, daſs viele Körper in Wasserstoff eher verdampfen als in Luft. Um den Einfluſs der Atmosphäre, in welcher die Verdampfung erfolgt, auf deren Geschwindigkeit festzustellen, wurden unter sonst gleichen Bedingungen Naphtalinstäbchen im V. MEYER'schen Verdrängungsapparat bei der Tempertur des sd. Naphtalins verdampft, während die Birne mit Wasserstoff, Luft, Kohlensäure und Stickoxydul gefüllt war. Es wurde die Zeit gemessen, die vom Einbringen der Substanz in die Birne bis zum Konstantwerden des Niveaus im Wasserbassin verging. Dieselbe war für jedes Gas konstant und betrug für Wasserstoff 18 Sekunden, für Luft 31 Sekunden und für CO_2 und N_2O 36—37 Sekunden.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit nimmt also bei steigendem Volumgewicht des die Atmosphäre bildenden Gasmittels zu, und sie ist bei Verdampfung in den gleich schweren Gasen CO_2 und N_2O gleich. Die Anwendung schwerer Gase gelang nicht; bei Verdampfung in Jodwasserstoff unter Zwischenschaltung einer Luftkammer zwischen Gas und W. variierten die in vier Verss. gemessenen Zeiten von 50—61 Sekunden, und eine genaue Messung war nicht möglich, weil das Gas zu hygroskopisch und zersetzlich ist.

Um den Einfluſs von *Dämpfen* anderer Substanzen auf die Verdampfungsgeschwindigkeit feststellen zu können, wurde ein Apparat benutzt, bei welchem die Dämpfe des die Atmosphäre bildenden Körpers wieder Luft verdrängen. Gemessen wurde die Verdampfungsgeschwindigkeit von Propylalkohol in Dämpfen verschiedener Substanzen. Dieselbe betrug:

Atmosphäre	Wasserstoff	Luft	CO_2	Methylalkohol	Äthylalkohol
Molekulargew.	2		44	32	46
Verdampfungsgeschwindigkeit	17—18	28—29	32—33	22—23	22—26

Atmosphäre	Äther	Chloroform	Perchlormethan	Jodäthyl
Molekulargew.	74	119	153,5	156
Verdampfungsgeschwindigkeit	25—27	24—26	24—25	23—25

Ein Unterschied bei der Verdampfung in verschieden schweren Dämpfen tritt demnach nicht deutlich hervor. — V. MEYER will die Unters. des Gegenstandes fortsetzen. (Vgl. THIELE **92**. II. 30.) (ZAnorg. **2**. 7—17. Heidelberg. Univ.-Lab. 3/9.) BODLÄNDER.

G. Jaumann, *Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage.* Der Vf. versucht, die chemischen Vorgänge ohne Zugrundelegung der Atomtheorie zu erklären. Alle Körper sind ganz gleichartig und unterscheiden sich chemisch nur durch den numerischen Wert einer Eigenschaft, welche alle chemischen Eigenschaften bestimmt, und welche der Vf. als Chemial bezeichnet. Die Chemialdifferenz zweier Stoffe bestimmt die chemischen Vorgänge zwischen denselben. Bei der Verb. zweier Körper entsteht kein Stoff, der noch die beiden Einzelstoffe enthält, sondern ein neuer Körper, dessen *Chemial* zwischen denen der reagierenden Körper liegt. Aus diesen Annahmen sucht der Vf. in einer im Auszuge nicht wiederzugebenden Weise, die stöchiometrischen Erscheinungen und die Beziehungen der Volume mit einander reagierender Gase zu erklären. (MCh. **13**. 523—66. [12/5.*].) BODLÄNDER.

C. Puschl, *Zur Elastizität der Gase.* Der Vf. stellt rein mathematische Überlegungen an über die bei Wechsel von Druck u Temperatur eintretenden Änderungen

des Ausdehnungskoeffizienten der Gase, des Produktes pv u. der Größe $h = \frac{d(pv)}{dp}$, welche die Abweichung der Gase vom MARIOTTE'schen Gesetze ausdrückt. (Vgl. **88**. 507.) (MCh. **13**. 635—46. [17/6.*].) BODLÄNDER.

Berthelot u. **Matignon**, *Verbrennungswärme gechlorter Verbindungen.* 1. *Monochloressigsäure*, $C_2H_3ClO_2$. Die Verbrennung in der Bombe geschah unter Zusatz der Hälfte des Gewichtes der Säure an Campher und bei Ggw. von arseniger Säure. Die Verbrennungen ergaben für das Mol. +174,2 Cal. bei konstantem Volum und 173,9 Cal. bei konstantem Druck. Die Rk. war:

$$C_2H_3ClO_2 + {}^5/_2O_2 + \text{Wasser} = 2CO_2\text{Gas} + H_2O \text{ flüssig} + HCl \text{ verd.}$$

Hieraus folgt:

$C_2 + H_3 + Cl + O_2 = C_2H_3ClO_2$ krystall. . . . . +123,0 Cal.
$C_2H_4O_4$ krystall. $+ Cl_2 = C_2H_3ClO_2$ krystall. $+$ HClGas . . . + 25,3 Cal.

2. *Trichloressigsäure.* Die Verbrennung fordert viel Campher u. selbst mehr als das Gewicht der Säure beträgt, sonst bildet sich so viel Chlor, daſs die Absorption durch die arsenige Säure nicht hinreichend schnell erfolgt. Die Rk.:

$$C_2HCl_3O_2 + H_2O + O + \text{Wasser} = 2CO_2\text{Gas} + 3HCl \text{ verd.}$$

ergab 106,3 Cal. bei konst. Vol. u. 105,4 Cal. bei konst. Druck. Hieraus:

$C_2 + H + Cl_3 + O_2 = C_2HCl_3O_2$ krystall. . . . . +132,1 Cal.
$C_2H_4O_2 + 3Cl_2 = C_2HCl_3O_2$ krystall. $+ 3$HClGas $+$ 78,4 Cal. $= 26{,}1 \times 3$.

Die beiden Werte 25,3 und 26,1 können als identisch angesehen werden. Sie liegen den Substitutionswärmen in der Methylreihe nahe, während in der Benzolreihe die Zahlen im Gegenteil höher sind. Die pyrogenen Zerss. der Essigsäuren entwickeln:

$C_2H_4O_2$ krystall. $= CH_4 + CO_2$ . . . . . −1,1 Cal.
$C_2H_3ClO_2$ krystall. $= CH_3ClGas + CO_2$ . . −0,1 Cal.
$C_2HCl_3O_2$ krystall. $= CHCl_3Gas + CO_2$ . . +1,9 Cal.

Das sind thermische Werte, die fast Null sind. Bedenkt man aber, das sie mit gasförmigen Substanzen stattfinden, so muſs man den angegebenen Werten noch die Schmelz- und Verdampfungswärmen der Säuren hinzurechnen. Für die Essigsäure macht das +7,6 Cal. und selbst + 12,4 Cal., wenn man bei einer Temperatur arbeitet, wo der Essigsäuredampf seine normale Dichte hat. Die Rk., die die gasförmige Essigsäure spaltet, ist somit exothermisch und muſs nahe +12 Cal. entwickeln. Dasselbe gilt auch für die chlorierten Essigsäuren.

3. *Chlortrimethylen*, $C_3H_4Cl_2$

$$C_3H_4Cl_2 \text{ flüssig} + {}^7/_2O_2 + \text{Wasser} = 3CO_2 + H_2O + 2HCl \text{ verd.}$$

entwickelt +432,8 Cal. bei konst. Vol. und 433,1 Cal. bei konst. Druck. Die Bildungswärme aus den Elementen ist −2,6 Cal., wenn $C_3H_4Cl_2$ flüssig ist. Für die gasförmige Verb. hat man eine −10 Cal. naheliegende Zahl. Die Substitution von Cl_2 für H_2 in dem ursprünglichen KW-stoff C_3H_6 würde also +34 Cal. −x entwickeln, wo x die Bildungswärme des KW-stoffes aus den Elementen ist. Um den Wert der Substitution auf einen ähnlichen Wert wie in anderen Reihen zu bringen, müſste man einen beträchtlichen negativen Wert für die Bildungswärme des KW-stoffes annehmen, was aber bestritten ist. (Cr. **115**. 347—50. [22/8.*].) SACHSSE.

Berthelot und **Matignon**, *Thermische Untersuchungen über Glyoxylsäure*, $C_2H_2O_3.H_2O$. Die den Vffn. von GENVRESSE zu Gebote gestellte, möglichst reine Säure hatte nicht ganz die der obigen Formel entsprechende Zus., sondern C_2H_2O

+ 0,787 H_2O. Die Substanz wurde unter Zusatz von $^1/_3$ ihres Gewichtes an Campher verbrannt, wegen der Schwierigkeit, die die Verbrennung eines so O-haltigen Körpers für sich allein bereitet. Für das Molekulargewicht $C_2H_2O_3$ + 0,787 H_2O oder, wenn man annimmt, dafs die Zufügung von 0,213 H_2O keinen wahrnehmbaren thermischen Effekt hat, auch für $C_2H_2O_3.H_2O$ hat man +128,1 Cal. bei konst. Vol. u. +127,5 Cal. bei konst. Druck.

$C_2 + H_4 + O_4 = C_2H_4O_4$ krystall. . . . . +199,1 Cal.
$C_2 + H_2 + O_3 + H_2O$ fest $= C_2H_2O_3.H_2O$ . . . . . +128,7 Cal.

Hieran knüpfen Vff. einige Bemerkungen über die successiven Veränderungen, die durch Einführung von O in eine Verb. hervorgebracht werden. Von dem Äthan ausgehend, hat man, alle Verbb. im gasförmigen Zustande angenommen:

$C_2H_6 + O = C_2H_6O$ (Alkohol) . . . . . +34,6 Cal.
$C_2H_6 + O_2 = C_2H_4O$ (Aldehyd) $+ H_2O$: +86,1 oder 43,05 × 2,
d. h. für die zweite Oxydation: +51,5 Cal.
$C_2H_6 + O_3 = C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ H_2O$: +146,1 oder 48,7 × 3,
d. h. für die letzte Oxydation: +60,0 Cal.

Die entwickelten Wärmemengen wachsen in dem Mafse, als die elektronegative Rolle der Verb. ausgesprochener wird. Der letzte Wert liegt der Verbrennungswärme des H mit Bildung von gasförmigem W. sehr nahe: +59,2. Das kalorische Vermögen des O bei der Oxydation des Äthans hat mit der Bildung von Essigsäure sein Maximum erreicht, denn die vollständige Verbrennung entwickelt:

$C_2H_6 + O_7 = 2CO_2 + 3H_2O$Gas . . . . . +341,0 = 48,7 × 7 Cal

Vff. verfolgen nun diesen Vergleich in einer zweiten Oxydationsreihe, indem sie die Essigsäure als Ausgangspunkt wählen. Da aber hier die Substanzen nicht im gasförmigen Zustande verglichen werden können, so mufs man sie sich in dem festen krystallinischen Zustande denken.

$C_2H_4O_2$ (Essigsäure) + O $= C_2H_4O_3$ (Glykolsäure) . . . . . +20,6 Cal.
$C_2H_4O_2 + O_2 = C_2H_4O_4$ (Glyoxylsäure): +79,4 oder 39,7 × 2,
d. h. für die zweite Oxydation: +58,8 Cal.
$C_2H_4O_2 + O_3 = C_2H_4O_4$(Oxalsäure) $+ H_2O$: +148,3 oder 49,4 × 3,
d. h. für die letzte Oxydation: +68,9 Cal.

Auch hier wachsen die entwickelten Wärmen in dem Mafse, wie die Verb. negativer wird, und die letzte Zahl liegt der Verbrennungswärme des H mit Bildung von festem W., +70,4 Cal., sehr nahe. In anderen Reihen ist die Vergleichung nicht so regelmäfsig, da der Zustand der Verbb. nicht immer vergleichbar ist. Die allgemeine Schlufsfolgerung bleibt aber mit gröfseren oder geringeren Verschiedenheiten in den numerischen Werten bestehen, wie Vff. noch an einigen Beispielen zeigen. (Cr. **115**. 350—53. [22/8*.].) SACHSE.

Léo Vignon, *Thermische Untersuchung organischer Körper von gemischter Funktion.* Die drei untersuchten Substanzen waren: I Tetramethyldiamidodiphenylmethan, II Tetramethyldiamidobenzophenon und III Tetramethyldiamidothiobenzophenon:

I $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$, II $CO<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$, III $CS<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$.

Die drei Verbb. unterscheiden sich nur durch CH_2, CO u. CS. Vf. bestimmte die Wärmemengen, die diese drei Basen mit 1, 2 und 3 Mol. HCl entwickeln. Die Resultate waren folgende in Cal.:

	I	II	III
Entwickelt mit W.	+0,06	+0,26	+0,22
„ „ 1 Mol. HCl	3,50	0,87	1,35
„ „ 2 Mol. HCl	2,35	0,00	—
„ „ 3 Mol. HCl	0,61	0,00	—

Der Zusatz des zweiten Mol. HCl zu der Base III bewirkte deutliche H_2S-Entwicklung u. Bildung von II. Vf. schliefst hieraus, dafs die Ggw. der Ketongruppe die basischen Funktionen fast vernichtet, während die der Thioketongruppen dieselben teilweise bestehen läfst. (Cr. **115**. 354—56. [22/8.*].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

Herbert Mac Leod, *Über die Jodide des Schwefels.* Das von LANDOLT durch Krystallisieren einer Lsg. von Jod und Schwefel in CS_2 hergestellte Schwefeljodid SJ_6, welches nach VOM RATH dem Jod isomorph ist, wurde in ein Vakuum gebracht und verlor in demselben im Verlauf von drei Monaten fast das gesamte Jod. Auch an der Luft giebt der Körper das gesamte Jod ab. Beim Auflösen des Körpers in CS_2 und Einengen wurden fünf Anschüsse von reinem Jod erhalten. Durch Behandlung mit Jodkaliumlsg. wird dem Körper alles Jod entzogen. Natronlauge l. nur das Jod auf, und die Lsg. enthält nur eine sehr geringe Menge H_2SO_4. Daraus folgert der Vf., dafs das Produkt von LANDOLT ein mechanisches Gemisch und keine chemische Verb. von Jod und Schwefel ist.

Ähnliches gilt von dem nach GUTHRIE durch Behandlung von Chlorschwefel mit Äthyljodid dargestellten Körper S_2J_2. Auch dieser Körper gab im Vakuum und an Natronlauge sein Jod ab und wurde durch Auflsg. in CS_2 zers., indem sich aus der Lsg. Jod abschied. Da F. etwas über 100° niedriger ist als F. von Jod u. Schwefel, glaubt der Vf., dafs hier eine einer Legierung ähnliche Mischung zweier Nichtmetalle vorliegt. (British Association. Edinburgh Meeting. 1892. Section B; ChN. **66**. 111. 2/9.) BODLÄNDER.

A. Piccini, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride.* II. (Forts. zu **92**. I. 519.) Die Oxyfluoride von Wolfram, Niob und Tantal wurden durch Umkrystallisieren der Kalisalze der normalen Säuren aus W., welches mit HF angesäuert war, dargestellt. Das *Kaliumwolframoxyfluorid*, WO_2F_2. $2KF.H_2O$, bildet farblose Blättchen, das *Kaliumnioboxyfluorid*, $NbOF_3.2KF.H_2O$, krystallisiert in fettigen Blättchen und das *Kaliumtantalfluorid*, $TaF_5.2KF$, in gut ausgebildeten Nadeln. Durch Lsg. dieser Salze in h., mit HF angesäuerter Wasserstoffsuperoxydlsg. wurden erhalten *fluoxyperwolframsaures Kalium*, $WO_2F_2.2KF.H_2O$, farblose Blättchen, *fluoxyperniobsaures Kalium*, $NbO_2F_3.2KF.H_2O$, fettige weifse Blättchen und *fluoxypertantalsaures Kalium*, $TaO_2F_3.2KF.H_2O$, Nadeln. Alle drei Salze reduzieren Permanganatlsg. unter Sauerstoffentw., verlieren bei 100° W. u. bei 150° Sauerstoff. (ZAnorg. **2**. 21—24. Rom. 3/9.) BODLÄNDER.

L. Marchlewski, *Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäure.* MONTEMARTINI hat zur Begründung seiner Annahme, dafs beim Eintragen von Nitrit in HNO_3 nur NO_2 entsteht, die dabei entweichenden Gase durch einen Wasserstoffstrom in einen mit Kalilauge gefüllten Absorptionsapparat transportiert u. festgestellt, dafs die Summe der in der HNO_3 zurückgebliebenen salpetrigen Säure und der in die Kalilauge übergeführten nahezu gleich der ursprünglich zugesetzten ist. Wäre HNO_2 gebildet worden, so hätte nach MONTEMARTINI die Umsetzung eintreten müssen:

$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O,$$

und NO wäre entwichen (**92**. I. 689). Diese Schlufsfolgerung ist falsch. Ein Gemenge von 2NO und $2NO_2$ wird von Kalilauge unter Bildung von 4 Mol. Kaliumnitrit absorbiert. Wenn beide Rkk. neben einander stattfinden, also neben NO_2 auch HNO_2, und aus dieser NO entwickelt wird, wird kein Verlust an NO eintreten, solange nicht auf 1 Mol. HNO_2 4 Mol. salpetrige Säure gebildet werden. (Vgl. **92**. I. 51. II. 282.) (ZAnorg. **2**. 18—20. Zürich. 3/9.) BODLÄNDER.

F. Emich, *Zum Verhalten des Stickoxyds in höherer Temperatur*. II. LANGER und MEYER geben an, dafs Stickoxyd beim Leiten durch Porzellanröhren, die auf 900 bis 1200° erhitzt werden, vollständig unverändert bleibe. Die Methode, nach der dies nachgewiesen wurde, besteht darin, dafs das im Absorptionsrohr aufgefangene Gas mit Pyrogallol geprüft wurde. Diese Methode ist nicht einwandsfrei, weil der bei einer teilweisen Spaltung des Stickoxyds in Stickstoff u. Sauerstoff freigewordene Sauerstoff durch den Rest des NO zu NO_2 gebunden worden wäre. Der Vf. prüfte deshalb das Verhalten des Stickoxydes bei Erhitzung in einem Apparate, bei dem die Menge des zersetzten Stickoxyds kolorimetrisch nach einem dem HERMANN'schen Hämoskop nachgebildeten Verf. durch Vergleich mit der Färbung von N_2O_3-Gas bestimmt werden konnte. Es ergab sich, dafs schon bei 700° 0,5% des Silberoxydes sich zersetzen, bei 900° 3—4%, bei 1200° in einem Falle 35%, in einem anderen 62%. (MCh. **13**. 615—22. Graz. Techn. Hochsch. [17/6.*].) BODLÄNDER.

H. N. Warren, *Methode zur raschen Darstellung gröfserer Mengen der Chloride von Silicium, Aluminium und anderen Metallen*. Man bringt in eine Retorte aus Thon Siliciumeisen, erhitzt auf Rotglut und leitet Chlorgas ein; das Gasgemenge geht durch ein mittels h. W. erwärmtes Gefäfs, in welchem sich das Eisenchlorid niederschlägt, und darauf durch ein mittels Eiswasser gekühltes Rohr, in welchem sich Siliciumchlorid verdichtet, welches von Eisenchlorid ziemlich frei ist und durch Dest. leicht davon getrennt werden kann. Wendet man statt Chlor HCl-Gas an, so bildet sich Eisenchlorür, welches sich wenig verflüchtigt, und $SiHCl_3$ geht über. Zur Darst. von $AlCl_3$ wird eine Legierung von Eisen mit 10% Aluminium angewandt, u. das Produkt wird durch Dest. über Eisenfeilspänen gereinigt. (ChN. **66**. 113—14. 2/9.) BODLÄNDER.

C. Poulenc, *Einwirkung von Fluorkalium auf wasserfreie Chlorüre. — Darstellung von Nickel- und Kobaltkaliumfluorid* (vgl. **92**. 205). Das Nickelkaliumfluorid, $NiF_2 + 2KF$, entsteht durch die Einw. von Nickelchlorür auf das Fluorwasserstoffkalium; das hierbei entweichende HF absorbiert man durch geeignete Anordnung des Apparates mittels Kalk. Man schm. die M. ca. 12 Minuten und läfst dann erkalten. Die Verb. ist ll. in W., wl. in A., D. 3,27. Flufssäure l. sie in der Kälte, ebenso HCl und HNO_3; NH_3 färbt sich mit dem Doppelsalze blau. An der Luft erhitzt, entsteht Nickeloxyd und Kaliumfluorid, welches sich verflüchtigt. Ebenso wird das Salz durch schmelzende Alkalicarbonate zers. In analoger Weise erhält man das Kobaltkaliumfluorid, $CoF_2 + 2KF$, D. 3,22, welches durch NH_3 rot und durch Erhitzen mit Alkalisilikaten blau wird. (JPCh. [5.] **26**. 200—2. 1/9.) PROSKAUER.

M. Lachaud und **Ch. Lepierre**, *Untersuchungen über das Nickel und Kobalt. Nickel*. 1. Das Salz $3SO_4Ni.2SO_4(NH_4)_2$ wird erhalten durch kurzes Schmelzen von Nickelsulfat, -carbonat oder -oxyd mit etwa dem sechsfachen Gewicht $SO_4H.NH_4$. 2. Bei längerem Erhitzen entsteht oktaedrisches, wasserfreies $NiSO_4$. — 3. Bei Anwendung überschüssiger freier Schwefelsäure und $SO_4H.NH_4$ entsteht ein lanzettförmiges $NiSO_4$, welches etwas freie Schwefelsäure zurückhält. — *Kobalt* giebt unter denselben Verhältnissen die gleichen Salze wie Nickel. — Durch Glühen der oktaedrischen Sulfate werden die Oxyde in derselben Form und von den hohen DD. 6,67 und 6,70 erhalten. Dasselbe gilt von den aus diesen Oxyden durch Reduktion dargestellten Metallen. (BPar. [3.] **7**. 600—3. 20/8.) MUHLERT.

Theodor Wilm, *Über einige Rhodiumsalze.* Der Vf. hat früher (B. **16**. 3033) neben den Doppelsalzen $Rh_2Cl_6.6NH_4Cl.3H_2O$ und $Rh_2Cl_6.4NH_4Cl.2H_2O$ noch ein Salz beschrieben, dem er die Formel $Rh_2Cl_4.8NH_4Cl.7H_2O$ beilegte. Ein Salz von denselben Eigenschaften wie das letztgenannte hat LEIDIÉ untersucht (**88**. 1167) und nach genauer Bestimmung des Stickstoffs nach der DUMAS'schen Methode erkannt, dafs dem Salze die Formel $Rh_2Cl_6.6NH_4Cl.2NH_4NO_3$ zukommt. Der Vf. bestätigt die Analysenergebnisse von LEIDIÉ und zieht seine frühere Formel zurück. Nur bezüglich des Verhaltens des Salzes gegen W. macht der Vf. andere Angaben als LEIDIÉ; es bildet sich kein Rhodiumchlorid, und es scheiden sich auch keine gasförmigen nitrosen Produkte aus, sondern es entsteht nur Salz der Formel $Rh_2Cl_6.6NH_4Cl.3H_2O$. — Sechsseitige Tafeln, welche denen des Salzes $Rh_2Cl_6.6NH_4Cl.2NH_4NO_3$ sehr ähnlich sind, bilden sich auch beim schnellen Auskrystallisieren von Lgg. der beiden Rhodiumammoniumdoppelchloride, die von HNO_3 gänzlich frei sind; diese Tafeln sind aber sehr unbeständig und werden fast im Bildungsmomente von den Krystallen des einen oder des anderen der stabilen Doppelchloride aufgezehrt. (ZAng. **2**. 51—63. Petersburg. K. Nikolai-Ingenieur-Akad. 3/9.) BODL.

G. Denigès, *Bereitung der Sulfite des Zinks, Mangans und Kadmiums.* Die Sulfite von Zn, Mn und Cd können leicht rein und schön krystallisiert werden durch Umsetzung der entsprechenden Metallsalze mit Alkalisulfiten in schwach essigsaurer Lösung. *Zinksulfit*, $(ZnSO_3)_2 + 5H_2O$. Zu seiner Darst. werden vermischt k. Lgg. von 100 g $ZnSO_4$ u. 400 g W. u. 2 ccm Essigsäure u. 100 g Na_2SO_3 u. 400 g W. u. 2 ccm Essigsäure. *Mangansulfit*, $MnSO_3 + 3H_2O$ wird auf dieselbe Weise bei Anwendung der $2^1/_2$-fachen Menge W. bereitet. Ein Salz $MnSO_3 + H_2O$ kann erhalten werden durch Zers. des Mangananilindisulfits mit kochendem W. *Kadmiumsulfit*, $CdSO_3 + 3H_2O$, wird aus dem Kadmiumnitrat wie das Mangansulfit erhalten, bei Kochhitze dagegen ein wasserfreies Salz. (BPar. [3.] **7**. 569—73. 20/8.) MUHLERT.

Francesco Mauro, *Weiteres über Molybdänoxyfluorid und über die Nichtexistenz des Kupferfluorürs.* (Vgl. **90**. I. 1019.) Um noch weiter den Parallelismus zwischen Molybdändioxydifluoriden und Molybdänoxytrifluoriden darzulegen, wurde durch Auflösung von 1 Mol. MoO_3 und 1 Mol. CuO in HF u. Einengen bei mäfsiger Wärme das *fluoxymolybdänsaure Kupfer*, $MoO_2F_2.CuF_2.4H_2O$, dargestellt. Dasselbe bildet himmelblaue Krystalle, die nach SCACCHI monoklin ($a : b : c = 1{,}4828 : 1 : 1{,}0987$; $\beta = 85° 9'$) und vollkommen isomorph sind mit dem *Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid*, $MoOF_3.CuF_2.4H_2O$. Um letzteres Salz darzustellen, liefs der Vf. in der Hitze und in einer Atmosphäre von CO_2 Kupferoxydul auf eine Lsg. von MoO_3 in HF, die durch einen elektrischen Strom reduziert worden war, einwirken. Es schied sich metallisches Kupfer ab, und aus der Lsg. entstanden neben roten oktaedrischen Krystallen, die noch nicht näher untersucht sind, blaue Krystalle der angegebenen Zus., die sich nur dadurch von denen des fluoxymolybdänsauren Kupfers unterschieden, dafs sie reduzierend wirken. Die Analyse ergab nicht genau den der Formel entsprechenden Fluorgehalt, weil eine geringe isomorphe Beimengung des fluoxymolybdänsauren Kupfers in den Krystallen enthalten war.

Es besteht die vollkommenste Isomorphie zwischen folgenden Salzen:

	a :	b :	c	β
$MoO_2F_2.CuF_2.4H_2O$	1,4828	1	1,0987	85° 9′
$MoOF_3.CuF_2.4H_2O$	1,4745	1	1,0929	85° 43′
$WO_2F_2.CuF_2.4H_2O$	1,2076	1	1,0489	83° 19′
$NbOF_3.CuF_2.4H_2O$	1,2057	1	1,0472	83° 8′
$SnF_4.CuF_2.4H_2O$	1,1858	1	1,0423	82° 32′
$TiF_4.CuF_2.4H_2O$	1,1800	1	1,0385	82° 2′
$SiF_4.CuF_2.4H_2O$	1,1597	1	1,0527	83° 14′.

Berzelius giebt an, durch Einw. von Cu_2O auf HF Kupferchlorür erhalten zu haben. Diese Angabe ist irrig; es entsteht immer nur Kupferfluorid u. metallisches Kupfer. *Kupferfluorür existiert nicht.*

Eine Lsg. von 1 Mol. MoO_3 in HF wurde durch den elektrischen Strom reduziert und 1 Mol. Zinkoxyd dazu gegeben. Es schieden sich blaue, durchscheinende, glasglänzende Krystalle ab, die an der Luft zerfliefsen. Die Krystalle haben die Zus. von *Molybdänoxytrifluorid-Zinkfluorid*, $MoOF_3.ZnF_2.6H_2O$, und sind nach Scacchi rhomboedrisch; ihre Lsgg. reduzieren Permanganat.

Es sind folgende Salze isomorph:

		Zn	Cd	Mg	Mn	Co	Ni	Cu
Fluosilikate . . .	$SiF_4.MF_2.6H_2O$	52° 44′	—	52° 45′	51° 40′	53° 1′	52° 26′	54° 30′
Fluostannate . .	$SnF_4.MF_2.6H_2O$	52° 52′	53°	53°	52° 38′	—	52° 30′	—
Chlorostannate .	$SnCl_4.MCl_2.6H_2O$	—	—	52°	52° 53′	52° 10′	52° 43′	—
Fluotitanate . . .	$TiF_4.MF_2.6H_2O$	52° 26′	—	52°	52° 36′	—	—	—
Fluozirconate . .	$ZrF_4.MF_2.6H_2O$	52° 46′	—	—	—	—	52° 50′	—
Fluoxyniobate . .	$NbOF_3.MF_2.6H_2O$	52° 54′	—	—	—	—	—	—
Molybdänoxytrifluorid-Metallfluorid	$MoOF_3.MF_2.6H_2O$	52° 26′	—	—	—	—	—	—
Fluoxymolybdate	$MoO_2F_2.MF_2.6H_2O$	52° 40′	—	—	—	52° 40′	52° 40′	—

Die bei den einzelnen Salzen mitgeteilten Winkel sind die von 100 : 010. — Es ergiebt sich die vollständige *isomorphe Vertretung von 1 Atom O durch 1 Atom F* in den Molybdändioxydifluoriden und Molybdänoxytrifluoriden. (ZAng. **2**. 25 bis 35. 3/9.) Bodländer.

Organische Chemie.

Jean Kondakoff, *Über die Synthesen bei den Äthylenkohlenwasserstoffen unter dem Einfluſs des Chlorzinks.* KW-stoffe der Äthylenreihe, welche die Gruppe $(C_xH_y)_2C{=}C$ enthalten, z. B. asymmetrisches Methyläthyläthylen, Trimethyläthylen Isobutylen geben mit Chlorzink und unter dem Einfluſs desselben mit CH_3COOH, CH_3COCl, $(CH_3)_2CHCOOH$, $(C_xH_y)_3CCl$ interessante Additionsprodukte, mit Hilfe deren Vf. weitere Synthesen in der Äthylenreihe bewirkt. Die Chlorzinkadditionsprodukte sind durch Wärme und Feuchtigkeit leicht zersetzlich. — 1. *Trimethyläthylen.* Seine Verb. mit Chlorzink scheint die Zus. $C_5H_{10}.2ZnCl_2$ zu besitzen, mit W. zers., giebt dieselbe $(CH_3)_2COH.C_2H_5$, mit Salzsäure das entsprechende Chlorid. Bei längerer Berührung mit $ZnCl_2$ giebt es Diamylen, K. 155—156°. Mit Eisessig bei Ggw. von $ZnCl_2$ entsteht der Ester des tertiären Amylalkohols, K. 124—126°, dieser mit HCl behandelt, giebt tertiäres Isoamylchlorid, K. 86—87°, welches durch feuchtes Silberoxyd in Dimethyläthylcarbinol übergeführt wird. Das tertiäre Amylchlorid vereinigt sich bei Ggw. von $ZnCl_2$ mit Trimethyläthylen zu einem Körper, der beim Erhitzen unter HCl-Entwickelung Diamylen, K. 155—156°, giebt. Das Additionsprod. mit Äthylchlorid geht durch HCl-Verlust in Methylmesityloxyd über, als solches dadurch charakterisiert, daſs bei Kochen mit verd. Schwefelsäure in Aceton und Methylaceton sich spaltet:

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_3 + ClCOCH_3 = (CH_3)_2C.ClCH(CH_3)COCH_3.$$

Letzteres — $HCl{=}(CH_3)_2C{=}C(CH_3).COCH_3$. — 2. *Isobutylen.* Seine $ZnCl_2$-Verb. mit W. zersetzt, liefert Trimethylcarbinol, mit Essigsäureanhydrid entsteht der Essigester desselben, mit Acetylchlorid Mesityloxyd. Mit $(CH_3)_2C.Cl$ entsteht ein Additionsprod., welches durch HCl-Verlust Diisobutylen liefert, dieses addiert wieder

C_4H_9Cl u. giebt Triisobutylen. Das erste Additionsprod. wird durch feuchtes Silberoxyd in Isodibutol übergeführt. — 3. *Tetramethyläthylen* giebt mit Eg. und $ZnCl_2$ den Ester des Dimethylisopropylcarbinols, K. 143—145°. (BPar. [3.] **7**. 576—86. 20/8.) MUHLERT.

W. Louguinine, *Spezifische Wärme des Erythrits und Mannits.* Vf. hat vor mehreren Jahren (vgl. Jahresber. f. Ch. 1882. 97) einen neuen Apparat zur Bestimmung der spezifischen Wärmen beschrieben. Er hat denselben jetzt noch verbessert u. will ihn zu Bestimmungen mit organischen Substanzen benutzen. Als Resultate dieser Arbeit giebt Vf. zunächst die spezifischen Wärmen des Erythrits = 0,3520 und des Mannits = 0,3240. (An. [6.] **27**. 138—44. September.) SACHSSE.

Titus Schindler, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf p-Trimethyläthylidenmilchsäure.* C. GLÜCKSMANN (**91**. II. 796) hatte durch Erwärmung von Trimethyläthylidenmilchsäure mit konz. H_2SO_4 einen bei 94° sd. Körper der Zus. $C_5H_{10}O$ erhalten, den er für Trimethylacetaldehyd hielt, der aber durch Oxydation nicht Trimethylessigsäure, sondern Essigsäure und CO_2 gab. Da der von TISSIER (**91**. II. 195) aus Trimethylessigsäurechlorid erhaltene Aldehyd, K. 78°, von dem GLÜCKSMANN'schen Prod. verschieden war, wiederholte der Vf. die Darstellungsweise von GLÜCKSMANN. Der bei 94° sd. Körper giebt aber keine Aldehydreaktion, sondern ist mit dem von WYSCHNEGRADSKY dargestellten *Methylisopropylketon* identisch. Es

findet also bei der Einw. von 90%iger H_2SO_4 eine Umlagerung statt, indem aus Trimethylmilchsäure I unter Austritt von CO u. W. statt des Aldehydes II das Keton III gebildet wird. Daſs die Umlagerung nicht schon bei der Darst. der Trimethylmilchsäure erfolgt, ergab sich daraus, daſs die angewandte Säure bei Oxydation mit Chromsäuregemisch Trimethylessigsäure liefert. (MCh. **13**. 647—50; Wien. Lab. von LIEBEN. [14/7.*].) BODLÄNDER.

P. Genvresse, *Bemerkung zu einer Note von Hantzsch über den Carbacetessigäther.* Vf. hält HANTZSCH (**92**. I. 853) gegenüber die Verschiedenheit von Carbacetessigester, $C_9H_{10}O_3$, und Isodehydracetsäureester, $C_{10}H_{12}O_4$, aufrecht. (BPar. [3.] **7**. 586. 20/8.) MUHLERT.

Leonard Dobbin u. **James Walker**, *Die Halogenadditionsprodukte von Salzen organischer Basen.* Durch Einw. von Brom u. Jod auf *Methylpyridiumjodid* haben die Vff. die Verbb. $(C_5H_5N)CH_3JBr_2$, F. 63°, und $(C_5H_5N)CH_3JCl_2$, F. 88°, dargestellt, welche den früher (**87**. 82) dargestellten Körpern $N(CH_3)_4JBr_2$, $N(CH_3)_4JCl_2$, $S(CH_3)_2JBr_2$ u. $S(CH_3)_2JCl_2$, analog konstituiert sind. Von diesen Trihaloiden sind die Dibromjodide beständiger als die Dichlorjodide, die Methylpyridiumderivate beständiger als die Tetramethylammoniumverbb., u. diese beständiger als die Trimethylsulfinabkömmlinge. Die Bestimmung des Molekulargewichtes der sechs Verbb. nach der Siedemethode ergab:

	Dibromjodide		Dichlorjodide	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Methylpyridium	381	386	292	276
Tetramethylammonium	361	353	272	239
Trimethylsulfin	358	293	269	208.

Die Dibromjodide von Methylpyridium und Tetramethylammonium werden also durch sd. A. kaum angegriffen, Methylpyridiumdichlorjodid wird wenig angegriffen,

die anderen Verbb. stärker, und die Zers steigt mit der Kochdauer, was auch aus der Farbenänderung der Lsgg. hervorgeht. Es besteht also ein kontinuierlicher Übergang zwischen solchen Körpern, die sich wie Atomverbb. verhalten, zu solchen, die Molekularverbb. gleichen, und ein Unterschied zwischen beiden Klassen von Körpern kann nicht aufrecht erhalten werden. (British Association. Edinburgh Meeting 1892. Section B.; ChN. **66**. 111. 2/9.) BODLÄNDER.

Fritz Hessenland, *Hefengummi*. Zur Gewinnung des Gummis wurde frische, lebenskräftige Hefe mit wenig Kalk über freier Flamme dreimal sechs Stunden lang gekocht. In der filtrierten Lsg. wurde der Kalk mit Ammoniumoxalat quantitativ gefällt u. zu dem eingedampften, schwach salzsauren Filtrat ein gleiches Vol. 96%igen A. gegeben. Es entstand ein braungelber, gallertartiger Nd., von dem die Fl. sofort abgegossen wurde, und der dann durch Waschen mit A. sich in eine weiße, kompakte M. verwandelte, die bald erhärtete und sich pulvern ließ. Aus untergäriger und obergäriger Hefe ließen sich nahezu gleiche Mengen des Gummis gewinnen. Das Gummi aus obergäriger Hefe zeigte $\alpha_D = +98{,}17$, das aus untergäriger Hefe $+99{,}51$, beide Substanzen können mithin als identisch angesehen werden, da der Unterschied zwischen beiden Zahlen ohne Bedeutung ist. Die Bestimmungen wurden im Quarzkeil-Halbschattenapparate von SCHMIDT & HÄNSCH gemacht. Wenn nun Vf. die abgelesenen Quarzkeilskalenteile nicht durch Multiplikation mit 0,346 auf Winkelgrade umrechnet, so stimmen seine Zahlen besser mit WEGNER's (**90**. II. 1000), als mit SCHEIBLER's (**74**. 164) Angabe überein. WEGNER berechnet für das Gummi, das er durch Behandlung von Hefe mit Schwefelsäure erhielt, $\alpha_D = +285{,}7$ und SCHEIBLER für Dextran aus Leukonostoc $\alpha_D = +223$. Vf. findet für Gummi aus Oberhefe $\alpha_D = +283{,}7$ und für Gummi aus Unterhefe $\alpha_D = +287{,}6$. Folglich wird durch Kochen von Hefe mit Kalk oder Schwefelsäure dasselbe Gummi gewonnen, das aber von dem Dextran SCHEIBLER's verschieden zu sein scheint. Die Zus. beider Substanzen entspricht indes der Formel $C_6H_{10}O_5$.

Das Hefegummi reagierte nicht auf Phenylhydrazin u. reduzierte auch FEHLING'sche Lsg. nicht. Vielmehr entsteht mit dieser ein blauer Nd. von der Zus.: $(C_6H_{10}O_5)_2CuO.H_2O$. Eine ähnliche Verb. erhält man auch durch Fällung der alkal. Hefegummilsg. durch Bleiessig. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht eine weiße, in W. unl. Trinitroverb., $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, die leicht zersetzbar ist. Eine Triacetylverb., in der üblichen Weise dargestellt, ergab $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Durch Oxydation des Hefegummis mit Salpetersäure erhält man etwas Zuckersäure. Die Rk. lieferte eine sehr schlechte Ausbeute. Hefegummi scheint deshalb nur zum kleinen Teile aus einem Körper $C_6H_{10}O_5$ zu bestehen, der wie das Dextran SCHEIBLER's als Anhydrid der Dextrose aufzufassen ist. Hiermit stehen auch die Verss. über Verzuckerung im Einklang. Das Dextran giebt nach SCHEIBLER und DÄUMICHEN krystallisierte Dextrose, dem Vf. war es nicht möglich, krystallisierten Zucker aus Hefegummi darzustellen, das Prod. bestand vielmehr aus Mannose, wie die Darstellung des Osazons, Hydrazons und Oxims außer Zweifel setzte.

Um festzustellen, ob in der Hefe außer dem beschriebenen Gummi noch andere Kohlehydrate mit Dextrose- oder Galaktosegruppen enthalten sind, oxydierte Vf. Hefe direkt mit Salpetersäure und versuchte zugleich, das Oxydationsprod. der Mannose mit Salpetersäure, die Mannozuckersäure auf diese Weise darzustellen. Sowohl Ober- wie Unterhefe gaben eine ganz geringe Menge Zuckersäure, die wohl aus dem Hefegummi stammt, aber keine Schleimsäure. Die Mannozuckersäure ist identisch mit der Metazuckersäure, die KILIANI durch Oxydation von Arabinosecarbonsäure zuerst darstellte. Sie ist dadurch charakterisiert, daß ihr Kalksalz in W. l. und durch A. fällbar ist. Zur Gewinnung von Mannozuckersäure aus Hefe braucht man nur den durch Oxydation mit Salpetersäure entstandenen Sirup zu verdünnen und statt mit

kohlensaurem Kali mit kohlensaurem Kalk zu neutralisieren. Auf Zusatz von A. fällt aus der filtrierten Lsg. das Kalksalz der Mannozuckersäure in gelben Flocken, die, mit Ä. gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ziemlich weifs wurden.

Der Gehalt von Ober- und Unterhefen an Pentaglykosen beträgt nach der Furfurol-Rk. ca. 2,6%. Ober- und Unterhefe können durch Elementaranalyse unterschieden werden. Im Mittel von je zwei Analysen wurde gefunden:

	C	H	N	O	Asche
Unterhefe	49,28	8,17	10,53	32,01	10,12
Oberhefe	48,58	7,15	7,77	36,58	11,47

Die Unterhefe ist somit reicher an C, H und N, als Oberhefe. Der Gehalt der Ober- und Unterhefe an Gummi beträgt ca. 6,5%. (ZRüb. 1892. 671—84. August.)
SACHSSE.

A. Béchamp, *Beiträge zur Geschichte des arabischen Gummis.* Die auffallende Erscheinung, dafs die Nitroprodukte des arabischen Gummi rechtsdrehend sind, während das Arabin selbst linksdrehend ist, u. die von seinen eigenen abweichenden Angaben SCHEIBLER's und KILIANI's über das Drehungsvermögen desselben, haben den Vf. veranlafst, dieses von neuem zu bestimmen. Er verwirft die Reinigung des Arabins durch Salzsäure oder Soda, da dieselben leicht auf dasselbe verändernd einwirken. Er vermischt den Gummischleim mit Eg., filtriert, wäscht damit aus, l. den Rückstand in W. und fällt mit A. Das mit A. noch gut gewaschene Prod. wird über Schwefelsäure getrocknet, sein $[\alpha]_D$ ist $-35°$. Man darf das Gummi vorher nicht bei 130° trocknen, das Drehungsvermögen wird dadurch geschwächt. Noch stärker wird das Arabin verändert durch längeres Erhitzen seiner Lösung auf 100°. Dieselbe wird schliefslich sogar rechtsdrehend, giebt mit FEHLING'scher Lsg. in der Kälte keinen Nd. mehr, reduziert dieselbe aber beim Erhitzen, gleichzeitig nimmt die saure Rk. der Gummilösung zu. Bei Einw. von Salpetersäure auf das Gummi geht die Drehung allmählich nach rechts hinüber, beim Erhitzen bildet sich dann Schleimsäure; das Filtrat davon ist wieder linksdrehend. Bei weiterem Erhitzen wird diese Linksdrehung wieder schwächer, indem sich gleichzeitig Oxalsäure bildet. Vf. schöpft aus diesen Beobachtungen die Hypothese, dafs das Arabin aus rechts- und linksdrehender Substanz zusammengesetzt ist. Die Salpetersäure verbindet sich nur mit der rechtsdrehenden und verstärkt deren Drehungsvermögen derart, dafs in dem resultierenden komplexen Prod. die Rechtsdrehung das Übergewicht erhält. (BPar. [3.] **7**. 586—600. 20/8.)
MUHLERT.

F. Garros, *Über die gummiartigen und peptonartigen Körper. Neues organisiertes Ferment des Kirschgummis.* Arabin u. der l. Teil des Kirschgummis (*Cerabin*) sind nicht identisch. Ersteres giebt, in sirupdicker Lsg. mit konz. Schwefelsäure behandelt, eine in k. W. unl., in h. W. und Alkalien l. Substanz, Cerabin einen Zucker. Arabin giebt mit Bleiessig einen Nd., Cerabin nicht. Läfst man Kirschgummi mit W. unter Luftabschlufs stehen, so l. es sich auf, indem sich gleichzeitig ein Bodensatz bildet. Dieser enthält ein organisiertes Ferment, welches die Lsg. des ursprünglich unl. Anteils (Cerasin) vermittelt. Optimum der Fermentation bei 40 bis 45°, 5%ig. Salzsäure verhindert dieselbe. Den aus Arabin durch Schwefelsäure erzeugten unl. Körper vermag das Ferment nicht zu lösen. Vielleicht dürfte das Ferment überhaupt der Erreger der Gummierzeugung bei Obstbäumen sein. Arabin und Pektin unterscheiden sich nach Vf. durch folgende Rkk.: A. giebt mit $FeSO_4$ einen in Kalilauge l., P. einen darin unl. Nd.; A. giebt (s. o.) mit konz. Schwefelsäure einen unl. Körper, P. einen Zucker: die Pektinose. (BPar. [3.] **7**. 625—27.)
MUHLERT.

Richard Přibram und **Carl Glücksmann**, *Über das Verhalten von Thiocarbonaten zu Phenolen.* Um durch eine der KOLBE'schen Synthese analoge Einw.

von CS_2 auf Phenole zu Thiocarbonsäuren zu gelangen, wurde Kaliumthiocarbonat mit Resorcin 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es wurden 45% der theoretischen Ausbeute an einer bei 150—155° schm. *Resorcindithiocarbonsäure*, $C_7H_6O_2S_2$, gewonnen. Die Säure bildet gelbe Krystalle, reagiert in wss. Lsg. mit Nitroprussidnatrium nicht, sondern erst auf Zusatz von Kalilauge, und giebt mit ammoniakal. Nickellsg. eine johannisbeerrote Färbung. Durch Erhitzen der Säure mit konz. Kalilauge auf 135° wurde dieselbe in Dioxybenzoësäure übergeführt. Die Untersuchung derselben ergab, daſs sie hauptsächlich aus m-Dioxybenzoësäure (1 : 2 : 4) besteht; dieselbe hat F. 204—205° und krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. W. Eine Dioxydicarbonsäure konnte bei der Unters. des entschwefelten Prod. nicht nachgewiesen werden. In geringer Menge wurde eine bei 158—160° schm. Säure erhalten, deren Lsg. Eisenchlorid violettrot färbte, und welche vielleicht mit einer von SENHOFER u. BRUNNER als β-Dioxybenzoësäure (1,2,6) bezeichneten Säure identisch ist. (MCh. **13**. 623—34. Czernowitz. [17/6.*].) BODLÄNDER.

Pietro Bartolotti, *Derivate des Isapiols*. Nach den Unterss. von CIAMICIAN und SILBER (**90**. II. 433) ist das Apiol der Dimethylmethylenäther eines benachbarten Allyltetroxybenzols und das Isapiol derselbe Ä. eines benachbarten Propenyltetroxybenzols. Durch Einw. von Kali in methylalkoh. Lsg. auf Isapiol hat Vf. eine phenolartige Verb. erhalten, die bei Einw. von Essigsäureanhydrid ein Derivat giebt, das nach seiner Zus. dem Acetylderivat eines Propenyldimethylapionols entspricht. Nimmt man an, daſs das Kali auf das Isapiol in der Weise wirkt, daſs die Dioxymethylengruppe in zwei Hydroxyle umgewandelt wird, so kann das entstehende Phenol entweder die Formel $C_6H(OH)_2^{5.4}(OCH_3)_2^{3.2}C_3H_5^1$ oder $C_6H(OCH_3)^5(OH)_2^{4.3}(OCH_3)^2C_3H_5^1$ haben. Behandelt man diese Verb. mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Na-Acetat, so entsteht das krystallinische Acetat: $C_6H(OC_2H_3O_2)_2^{5.4}(OCH_3)_2^{3.2}C_3H_5^1$ oder $C_6H(OCH_3)^5(OC_2H_3O_2)_2^{4.3}(OCH_3)^2C_3H_5^1$. Verss., sowohl aus dem Phenol als aus dem Acetylderivat Oxydationsprodd. zu erhalten, führten zu keinem guten Resultat, die dem Phenol entsprechende Säure, die *Dimethylapionolcarbonsäure*, wurde aber direkt aus Apiolsäure durch Schmelzen mit Kali erhalten. Ihre der Zus. $C_6H_{10}O_6$ entsprechende Formel ist entweder: $C_6H(OH)_2^{5.4}(OCH_3)_2^{3.2}COOH^1$ oder $C_6H(OCH_3)^5(OH)_2^{3.4}(OCH_3)^2COOH^1$. Sie bildet kleine farblose, glänzende Krystalle, die bei 147—148° schm. (Gz. **22**. 558—66. 7/7. Bologna.) SACHSSE.

H. Weidel und **E. Hoppe**, *Zur Kenntnis der Mesityl- und Mesitonsäure*. Die Vff. haben versucht, aus der von ANSCHÜTZ und GILLET als Laktamsäure betrachteten Mesitylsäure, $C_6H_{13}NO_3$, durch Abspaltung von NH_3 eine Laktonsäure zu erhalten. Natriumamalgam ist aber, auch wenn es unter den verschiedensten Verhältnissen in Anwendung gebracht wird, ohne Einw. Durch starke HCl wird NH_3 und Kohlenoxyd abgespalten, und es entsteht Mesitonsäure. Die *Mesitylsäure* wurde aus Mesityloxyd durch Sättigung mit HCl, Behandlung des Chlorprod. mit Cyankalium und Verseifung des Nitrils dargestellt; die Ausbeute betrug 25% der theoretischen. Die Säure bildet mit 1 Mol. W. schöne Krystalle, welche nach HOCKAUF *monoklin* sind (a : b : c = 1,591 : 1 : 0,551, η 103° 7′) u. hat F. 171°. Ihr Äthyläther, $C_6H_{12}NO_3.C_2H_5$, hat F. 87° und bildet nach HOCKAUF *monokline* Krystalle. Erhitzt man längere Zeit 5 g trockene Mesitylsäure mit der 5—8-fachen Menge konz. HCl auf 160—170°, bis beim Öffnen der Röhren keine Gasentwickelung mehr erfolgt, so erhält man ein Prod., aus dem durch Ausschütteln mit Ä., Verdunsten des Ä., Überführung in die Äthylverb. und fraktionierte Dest. derselben der *Mesitonsäureäthyläther*, $C_7H_{11}O_3.C_2H_5$, K. 209,5°, erhalten wird. Dessen DD. ist die berechnete. Die aus dem Ä. hergestellte Mesitonsäure hat F. 74,5°; ihr Silbersalz besitzt die Zus. $C_7H_{11}AgO_3$. Durch Einw. von Hydroxylamin auf die Lsg. des Natriumsalzes der Mesitonsäure wird die *Isonitrosoverbindung*, $C_7H_{13}NO_3$, F. 94—95°, gewonnen. Die

Umwandlung der Mesitonsäure in ihr Lakton erfolgt erst vollständig nach mehrmaliger Dest.; das Lakton, $C_7H_{10}O_2$, hat F. 164°, seine DD. ist die berechnete. (MCh. **13**. 603—14. Wien. [17/6.*].) BODLÄNDER.

Alexandre Biétrix, *Über einige Äther der Gallussäure und Dibromgallussäure. Dibromgallussäureäthyläther* wird am besten erhalten durch Behandeln von Gallussäureäthyläther mit Überschufs von Brom. Aus W. umkrystallisiert, hat er F. 137°, ist unl. in k., sl. in h. W., A. und Ä.; l. in Chlf., worin die freie S. unl. *Gallussäuremethyläther* wird bereitet durch Sättigen einer Lsg. von Galluss. in Methylalkohol mit HCl-Nadeln, 3 Mol. Krystallw., F. 112°; l. in h. W., A. und Ä., unl. in k. W. und Chlf. *Dibromgallussäuremethyläther* wird wie der entspr. Äthyläther bereitet. Feine, seideglänzende Nadeln, 1 Mol. Krystallw., F. 139°, l. in k. A. und Ä.; in W., Chlf. und Bzl. nur in der Hitze l. (BPar. [3.] **7**. 623—27. 20/8.) MUHLERT.

Prud'homme, *Direkte Umwandlung des Anilins in Nitrobenzol.* Anilin kann durch Wasserstoffsuperoxyd (20 Tle. von 6%) in neutraler oder mit Magnesia schwach alkal. gemachter Lsg. zu Nitrobenzol oxydiert werden. Daneben entstehen Paraamidophenol, Azobenzol und Azoxybenzol. Da die beiden letzteren auf dieselbe Weise nicht zu Nitrobenzol oxydiert werden können, mufs die Umwandlung des Anilins eine direkte sein. (BPar. [3.] **7**. 621—23. 20/8.) MUHLERT.

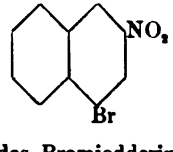
St. Kempinski, *Kondensation des Chlorbenzils mit Phenol und Mono- und Dimethylanilin.* Phenol, Mono- und Dimethylanilin lassen sich durch Chlorzink mit Chlorbenzil leicht zu gut charakterisierten Verbb. kondensieren, während bei Benzol Verharzung eintritt. Mit Phenol entsteht ein *Dioxybenzpinakolin* nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5COCCl_2C_6H_5 + 2C_6H_5OH = C_6H_5COC\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_4OH\\ C_6H_4OH\end{matrix} + 2HCl.$$

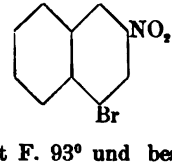
Rotes, amorphes Pulver, unl. in W., PAe. u. Lg., sll. in A., Bzn. und Ätzalkalien. Mit Mono- und Dimethylanilin werden ein grüner und ein blauer Farbstoff erhalten. ersterer zieht direkt auf Baumwolle. (BPar. [3.] **7**. 608—10. 20/8. Lab. FRIEDEL.) MUHLERT.

Raphael Meldola und **C. H. Desch**, *Einige gleichkernige Triderivate des Naphtalins.* PRAGER (B. **18**. 2163) giebt an, dafs die Amidogruppe im Nitrobromnaphtylamin nach der SANDMEYER'schen Modifikation der Diazoreaktion nicht durch Brom ersetzt werden könne. Dem Vf. gelang aber die Substitution der Amidogruppe durch Brom, Jod u. Chlor, indem Nitrobromnaphtylamin wie gewöhnlich diazotiert, die Lsg. des Diazosalzes in eine Lsg. von Cuprobromid, Cuprochlorid oder Jodkalium filtriert u. mäfsig erwärmt wurde. Das *Monbromjodnaphtalin*, Formel I, hat F. 117 bis 118°, bildet okergelbe Nadeln und wird durch Zinkstaub u. Essigsäure zu Bromjod-β-naphtylamin reduziert. Letzteres konnte nicht isoliert, wohl aber in das bei 275° schm. Bromjod-β-acetonaphtalid übergeführt werden. Das *Monobromchlornaphtalin*, Formel II, hat F. 170°. Das daraus erhaltene Amidoderivat ist etwas bestän-

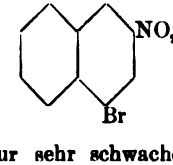
I



II



II



diger als das Bromjodderivat, hat F. 93° und besitzt nur sehr schwache basische Eigenschaften. Das Acetylderivat, $C_{10}H_5ClBrNH.C_2H_3O$, hat F. 218°. Das *Dibrom-*

nitronaphtalin, Formel III, hat F. 117°. — MELDOLA zieht auf Grund der Unters. von ARMSTRONG u. ROSSITER (**92**. I. 388) seine früheren Angaben über die Existenz eines Bromnaphtylamins, F. 62°, zurück. (JCh. **61**. 765—69. Finsbury. Technical-College.) BODLÄNDER.

H. Weidel und **J. Hoff**, *Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren.* II. (Forts zu **91**. I. 452). Durch Behandlung von Cinchomeronsäure mit Natriumamalgam entsteht eine stickstofffreie Säure, die *Cinchonsäure*, $C_7H_8O_6$. Dieselbe bildet groſse tafelförmige Krystalle, welche nach HOCKAUF monoklin sind; a : b : c 1 : 1,036 : 0,7667; η = 104° 37′. Dieselbe ist zweibasisch, bildet aber bei längerem Kochen mit Hydroxyden Salze der Formel $C_7H_7Me_2O_6$, es ist hierdurch bewiesen, daſs die Säure ein Lakton ist, dem die Konstitution eines α-β-γ-Butenyl-δ-oxy-tricarbonsäure-δ-laktons oder die Konstitution II eines α-α-β-Butenyl-δ-oxy-tricarbonsäure-δ-laktons zuzuschreiben ist. Das sekundäre Ba-

I

COOH (2)
CH—CH₂—CO (1)
CH—CH₂—O
COOH (3)

I

COOH (2)
CH—CO—O (1)
CH—CH₂—CH₂
COOH (3)

riumsalz ist in W. wl. u. hat die Zus. $C_7H_6BaO_6 + 3H_2O$; das tertiäre Bariumsalz von der Formel $Ba_3(C_7H_7O_7)_2 + 3H_2O$ ist nur wenig in W. l. und verliert sein Krystallwasser vollkommen erst über 200°. Das sekundäre Calciumsalz $C_7H_6Ca + 2H_2O$ ist in w. W. zll., das tertiäre Calciumsalz $Ca_3(C_7H_7O_7)_2$ ist amorph. Die Cinchonsäure bildet einen Diäthylester, $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$, der auch im Vakuum nicht unzers. flüchtig ist. Bei Einw. von Phosphorpentachlorid wird aus dem Diäthylester ein Chlorprodukt gebildet, welches durch Zers. mit A. in den Monochloräther einer Tricarbonsäure von der Zus. $C_4H_6Cl(CO_2C_2H_5)_3$ übergeht.

Daſs die Cinchonsäure eine Laktonsäure ist, konnte auch dadurch nachgewiesen werden, daſs dieselbe durch Erhitzung mit konz. HJ, D. 1,96, auf 170—190° in eine Tricarbonsäure übergeht, welcher die Konstitution III oder IV zukommt. Die Säure ist frei von Krystallwasser, schm. bei 184° und ist in W., A. und Essigäther ll., Bzl. unl. Ihr tertiäres Calciumsalz hat die Zus. $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 8H_2O$. Neben dieser Säure entsteht noch eine zweite damit isomere, welche bei 133,5° (korr.) schm. Die Isomerie der beiden Säuren ist eine geometrische, was daraus sich ergiebt, daſs bei Erhitzung mit konz. HCl auf 190° die niedriger schmelzende Säure in die von F. 184° übergeht.

Daſs der Tricarbonsäure die Konstitution III und somit der Cinchonsäure die Konstitution I zukommt, wurde dadurch bewiesen, daſs die Tricarbonsäure beim Erhitzen in α-Methylcarbonsäure übergeht. Dieselbe hat F. 76° und ist mit der von WISLICENUS und LIMPACH dargestellten Säure identisch. Es entsteht ferner durch trockene Destillation der Cinchonsäure Dimethylmaleïnsäureanhydrid, welches durch Einw. von nascierendem Wasserstoff in Dimethylbernsteinsäure übergeführt werden kann; es ist hierdurch nicht nur ein weiterer Beweis für die Stellung der CO-Gruppe gegeben, sondern auch für die laktonartige Natur der Cinchonsäure, da Laktonsäuren bei der trocknen Destillation neben anderen Prodd. ungesättigte Säuren liefern. Die Stellung der dritten CO_2H-Gruppe ergiebt sich durch den Zerfall, welchen die Cinchonsäure bei der Einw. von Natriumäthylat erleidet; es entsteht dabei eine bei 146° schm. Säure, welche bei Behandlung mit Jodphosphor in die bei 151° schm. Jodäthylbernsteinsäure übergeht, aus welcher durch Reduktion mit Natriumamalgam Äthylbernsteinsäure, $C_6H_{10}O_4$, F. 97°, erhalten wurde.

III	IV	V
COOH (2)	COOH (2)	CO_2H
CH—CH_2—COOH (1)	CH—COOH (1)	CH.CH_2.CO_2H
CH—CH_2	CH—CH_2—CH_3	CH—CO_2H
COOH (3)	COOH (3)	CO_2H

Dafs der Cinchonsäure die Konstitution I zukommt, wurde ferner noch durch die Ergebnisse der Oxydation sicher gestellt. Die Cinchonsäure müfste dabei eine Tetracarbonsäure der Formel V liefern, welche mit der Isallylentetracarbonsäure isomer wäre und wie diese leicht CO_2 abgeben müfste. Die Tetracarbonsäure wurde nicht erhalten, wohl aber Glutarsäure, die aus ihr durch Abspaltung von CO_2 hervorgeht. Es ist hierdurch die δ-Stellung der OH-Gruppe umsomehr bewiesen, als nach FITTIG und MESSERSCHMIDT das Lakton der γ-Oxyvaleriansäure bei der Oxydation Bernsteinsäure bildet.

Eine als Nebenprod. der Darstellung von Cinchonsäure aus Cinchomeronsäure erhaltene Verbindung erwies sich als δ-Oxyäthylbernsteinsäure. (MCh. **13**. 578—602. Wien. [17/6.*].) BODLÄNDER.

Brissonnet, *Das Atropin und seine Isomeren.* Bei Zugrundelegung der Atropinformel von LADENBURG ergiebt sich die Möglichkeit von 17 chemischen Isomerien für das Atropin. Da das Atropin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so kann jede chemische Isomere noch vier physikalisch verschiedene Modifikationen besitzen, so dafs sich 68 mögliche Isomere ergeben. Bekannt sind bisher nur 4 Isomere, das Linkshyoscyamin, das Rechtshyoscyamin, das Hyoscin u. das Paraatropin. (Rép. de Pharm.; SchwW. **30**. 343—44. 26/8.) BODLÄNDER.

Carl Wolter Aschan, *Zur Kenntnis der Homopiperidinsäure.* In vorliegender Arbeit berichtet Vf. ausführlich über seine bereits früher in Kürze (**91**. II. 431) mitgeteilten Verss., nachdem er vorher einen Überblick über die sauerstoffhaltigen Amidoverbb. der aliphatischen Reihe gegeben hat.

Die Verss. strebten vornehmlich die Darst. von α-alkylierten Homopiperidinsäuren (δ-Amidovaleriansäuren) an. Vorausgeschickt werden denselben Verss. über die Einw. von β-Bromäthylphtalimid auf Natriummalonsäureester, wobei der *β-Phtalimidoäthylmalonester*, $C_6H_4(CO)_2N.C_2H_4.CH(CO_2.C_2H_5)_2$, F. 42—44° C., erhalten wird. Durch konz. HCl bei 170—180° erhält man Phtalsäure, Chloräthyl-, CO_2- u. γ-Amidobuttersäure, F. 184°; letztere geht durch Erhitzen bei 245° C. in ihr Laktam, das *Pyrrolidon*, $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CO\end{matrix}>NH$, F. 28° C., über. — Natriumäthylmalonester liefert mit dem β-Bromäthylphtalimid wahrscheinlich β-Phtalimidoäthylmalonester, denn beim Erhitzen des hierbei erhaltenen Öles mit HCl findet Zers. in CO_2, Äthylchlorid und in Chloräthylamin — und nicht in die erwartete α-Äthylpiperidinsäure — statt. γ-Brompropylphtalimid und Natriummethylmalonester setzen sich unter Bildung von Trimethylendiphtalimid zu einem Öle — wahrscheinlich *γ-Phtalimidopropylmethylmalonester* — um; als Spaltungsprodukte desselben mit konz. HCl tritt *α-Methylhomopiperidinsäure*, F. 168—170°, auf; ihr Laktam, das *α'-Methylpiperidon* (α'-Oxy-α-pipecolin), F. 84°, entsteht durch Erwärmen der Benzoyl-δ-amidocapronsäure. Die α-Methylhomopiperidinsäure liefert beim Erhitzen bei 249—250° das *β-Methylpiperidon*, F. 53,5—55°. — In analogen Rkk. kann man auch den γ-Phtalimidopropyläthylmalonester, F. 62°, erhalten, aus dem sich die *α-Äthylhomopiperidinsäure*, $CO_2H.CH(C_2H_5)C_2H_5NH_2$, F. 200—200,5° (SCHOTTEN's Coniinsäure), u. das *β-Äthylpiperidon*, F. 68°, gewinnen läfst. Letzteres giebt mit verd. H_2SO_4 und $NaNO_2$ zunächst ein Öl (also eine Nitrosoverb.), das die LIEBERMANN'sche Rk. zeigt, und beim weiteren Erhitzen die *α-Äthyl-δ-oxyvaleriansäure*. — Weiter wurde dargestellt der *γ-Phtalimodopropylpropylmalonester*, F. 57° C., die *α-Propylhomopiperidinsäure*, F. 186° C.,

und das *γ-Propylpiperidon*, F. 39° C., das mit verd. H_2SO_4 und KNO_2 zunächst in *Nitroso-β-propylpiperidon* übergeführt werden kann. — Der *γ-Phtalimidopropylbenzylmalonester* schm. bei 108—110° C. und giebt bei der Zers. mit HCl die *α-Benzylhomopiperidinsäure*, F. 195—196° C., u. letztere beim Erhitzen das *β-Benzylpiperidon*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\CH(C_7H_7)\text{—}CO\end{matrix}>NH$, F. 117—118°. Wird dieses Piperidon mit Amylalkohol und Natrium am Rückflufskühler reduziert, so gewinnt man *β-Benzylpiperidin*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\CH(C_7H_7)\text{—}CH_2\end{matrix}>NH$, als hochsiedendes Öl; das *Nitroso-β-benzylpiperidon* schm. bei 61,5—62,5° C., wird dasselbe mit Natronlauge behandelt, so entweicht N, u. es entsteht *γ-α*-benzyl-*δ*-oxyvaleriansaures Natrium, bez. das *α-Benzyl-β-valerolakton*, $C_{12}H_{14}O_2$. Das Lakton erteilt dem W. saure Rk. Zu derselben Säure und Lakton gelangt man auch durch Einw. von $KNO_2 + H_2SO_4$. (Diss. Berlin. 1891. Verlag von MAYER und MÜLLER.) PROSKAUER.

A. Peratoner, *Sparteïn*. Vf. hat durch Oxydation von Sparteïn mit Silberoxyd Pyridin erhalten, das als Platinat, $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$, dargestellt wurde. (Gz. **22**. 566—71. 7/7. Palermo.) SACHSSE.

F. A. Flückiger, *Über die Verbreitung der Alkaloide in den Strychnosarten*. Zu dem Aufsatz: „Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnis des Curare", trägt Vf. folgendes nach: VILLIERS hatte aus der Rinde der Wurzel von Strychnos toxifera (nach PLANCHON), welche von den Piaroa-Indianern am oberen Orinoco als Pfeilgift benutzt wird, ein Curarin gewonnen, welches die dem Strychnin zukommende blaue Rk. mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ zeigte. Im Gegensatz zu diesen Angaben schreibt TILLIE der Rinde von Strychnos toxifera paralysierende und tetanische Wirkungen zu und beobachtete an einer aus Antioquia in Columbia stammenden Rinde der Str. toxifera (nach Vf. wahrscheinlich Strychnos Gubleri) nicht die Wirkungen des Curare. — Curare soll ferner liefern *Strychnos Melinoniana Baillon* in französisch Guyana, eine Pflanze mit aufrechtem, nicht schlingendem Stamm, kurzen, starren, gegenständigen Zweigen ohne Dornen, mit ovaler Frucht von der Gröfse einer Olive und einem elliptischen Samen. — Strychnin oder Brucin finden sich in folgenden Pflanzen: In den Ignatiusbohnen, in den Samen und der Rinde von *Strychnos Nux vomica*, im Holze und der Rinde von *Strychnos colubrina*, im javanischen Pfeilgifte, *Upas Tiente*, in *Strychnos Icaja Baillon (Strychnos M'Boundon Heckel)* (nur Strychnin) im Gabungebiet, in *Strychnos densiflora Baillon* im Lande der Mombuttu und in Senegambien, im javanischen Schlangenholz *Bidara Laut* (nur Brucin), in der Rinde und im Holze des Stammes von *Strychnos Ignatii* (beide Alkaloide, in der Rinde Strychnin vorherrschend), in *Hoang-Nan* (nach PIERRE in Saigon *Strychnos Gauthierana*, nach BAILLON *Sr. javanica*), einem hinterindischen Baum (Brucin u. Spuren von Strychnin), in *Viscum monoicum Roxburgh*, eine auf Strychnos Nux vomica schmarozende Pflanze (Alkaloide von der Nährpflanze), in *Legen* oder *Dendang* (Stäbchen aus Borneo mit über 10% Strychnin). — Es scheinen sonach Brucin und Strychnin in den südamerikanischen Strychnosarten zu fehlen, und sind die darin enthaltenen Gifte noch weniger befriedigend bekannt, als die Pflanzen selbst. Eine Ausnahme bildet vielleicht das Pfeilgift *Caba longa* aus Cuenca in Ecuador, welches nach PALM Brucin enthält. — Ungiftige Strychnosarten sind: 1. *Str. Brachia Ruix et Pavon* in Peru. — 2. *Str. innocua Delile* im Sudan und Senegambien (efsbare Früchte). — 3. *Str. potatorum L. fil.* (die Samen dienen zum Klären des W.) in Indien, sollen nach DYMOCK, WARDEN und HOOPER Brucin (?) enthalten. — 4. *Str. Pseudo-quina A. St. Hilaire* in Brasilien mit efsbaren Früchten, Rinde als Fiebermittel. — 5. *Str. spinosa Lamarck* auf Mauritius u. Madagaskar mit efsbaren Früchten. — 6. Die Samen von *Strychnos angustiflora Bentham* und *Str. paniculata Champion* auf Hongkong, und vielleicht

auch — 7. *Str. bicirrhosa Leschenault* in Indien, die bittere Wurzel ist ein angesehenes Heilmittel auf den Molukken. — Die Verbreitung obiger Basen bedarf noch eines eingehenden Studiums, ebenso wie auch ihre physiologische Bedeutung, in welcher Beziehung HECKEL fand, dafs die Alkaloide bei der Keimung der Nux vomica verschwinden. (Ar. **230**. 343—52. 23/8. [10/6.] Bern.) WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Wilhelm Sigmund, *Beziehungen zwischen fettspaltenden und glykosidspaltenden Fermenten.* Glykosidspaltende Fermente, wie Emulsin und Myosin, wirken zerlegend auf Fette, und andererseits vermögen ölhaltige Pflanzensamen wie Sommerraps, Hanf und Mohn, in denen ein spezifisch glykosidspaltendes Ferment bisher nicht nachgewiesen wurde, in Form ihrer wss. Extrakte, ihrer Emulsionen und des aus ihnen durch Alkoholfällung des wss. Extraktes isolierten Fermentes, Glykoside, speziell Amygdalin u. Salicin zu spalten. Durch Anwendung von Chloroformwasser, welches für sich die Glykoside ebensowenig wie Eiweifs spaltet, wurde die Ggw. organisierter Fermente ausgeschlossen. Durch Kochen der Auszüge und Emulsionen wurde die zerlegende Wirkung entweder ganz aufgehoben oder doch erheblich verringert. Das fettspaltende Enzym der Pankreasdrüse spaltet in ganz frischem Zustande die Glykoside. Die glykosidspaltenden Fermente zersetzen also wirkliche Äther, wie es die Fette sind, und fettspaltende Fermente spalten nicht nur wirkliche Ester, sondern auch solche esterartige Verbb., wie die Glykoside. (MCh. **13**. 567—77. Prag. Pflanzenphysiolog. Inst. der deutschen Univ. [19/5.*].) BODLÄNDER.

Hans Aronson, *Über die antiseptischen Eigenschaften des Formaldehyds.* Vf. bestätigt die Angaben von TRILLAT (**92**. I. 524) über die antiseptische Eigenschaft des Formaldehyds. Nach ihm blieb mit Typhusbacillen geimpfte Nährbouillon steril bei einem Gehalte von 1 : 20 000 Formaldehyd. In Lsgg. von 1 : 40 000 war das Wachstum aufserordentlich geschwächt. Ungefähr dieselben Werte: keine Vermehrung bei 1 : 20 000, sehr behinderte Entw. bei 1 : 40 000 und keine sichere Einw. bei 1 : 80 000 ergaben die Verss. mit Staphylococcus pyogenes aureus und Milzbrandbacillen. Serumdiphtheriekulturen wachsen nicht bei einer Konzentration des Aldehyds von 1 : 250; bei anderen Verss. wirkten schon Verdünnungen von 1 : 400 völlig sterilisierend nach 10 Sekunden langer Einw. Durch dickere Schichten hindurch wirkt das Formaldehyd nicht mehr ein. Dämpfe von Formaldehyd, u. z. schon die aus obigen Lsgg. sich entwickelnden, können die Entw. der Diphtheriebacillen hemmen. Unter dem Einflufs von nicht mehr tötenden Mengen von Formaldehyddämpfen verlieren diese Bacillen ihre Virulenz. Auch Derivate des Aldehyds, z. B. seine Natriumdisulfitverb. und vor allem der Oxychlormethyläther und das Trioxymethylen besitzen antiseptische Eigenschaften. Ein Zusatz von 0,05 des letzteren zur Nährgelatine macht diese für den Staphylococcus steril. — Der Formaldehyd ist für höhere Organismen nicht so giftig, wie Bakterien gegenüber. Die Einatmung seiner Dämpfe wird von Tieren verhältnismäfsig gut vertragen. Für Kaninchen sind Dosen von 0,3 g Formaldehyd pro Kilogramm subkutan tödlich. Der Aldehyd geht unverändert in den Harn über.

Acetaldehyddämpfe wirken auf Diphtheriebacillen auch kräftig antiseptisch. Die Dämpfe des Zimmtaldehyds besitzen den Diphtheriebacillen gegenüber keine besonders hemmenden Eigenschaften; Benzaldehyd ist wirksamer. (Bkl. **29**. Nr. 30. Sep.-Abd. v. Vf.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Nördlinger, *Technische oder Grofsdesinfektion.* Die bisher angewandten Desinfektionsmittel haben den Nachteil, dafs sie sich nur mittels besonderer Vorrichtungen mit dem Inhalte der Senkgruben etc. innig u. gleichmäfsig mischen können. Vf. wendet deshalb ein ölartiges Desinfiziens an, welches auf der Oberfläche der zu desinfizierenden Fll. schwimmt und an diese die desinfizierenden Körper (Phenol, Kreosole etc.) abgiebt; er nennt das neue Mittel *Saprol.* (Woraus dasselbe besteht, wird nicht näher angegeben; es scheint sich hier um eine Auflösung der desinfizierenden Körper in Mineralölfraktionen (schwer sd. Petroleum) zu handeln.) Das Saprol verteilt sich selbstthätig und gleichmäfsig über die Falkalien, bildet eine dicht schliefsende Decke auf denselben und giebt seine in W. l. Bestandteile an dieselben ab, welche bis auf den Boden der Gruben herabströmen. Das Saprol wirkt auch physikalisch, indem es als dichte Decke Gase aus den Senkgruben absorbiert (desodorisierende Wirkung). 1 kg Saprol soll 50—100 kg anderer Mittel entsprechen, und lassen sich die damit desinfizierten Fäkalien für die Landwirtschaft verwerten. Tonnen- und Grubenwandungen werden nicht angegriffen. (Sep.-Abdr. Chem. Fabr. d. Vf. Bockenheim.) PROSKAUER.

Buttersack, *Beiträge zur Desinfektionslehre und zur Kenntnis der Kresole.* Als Versuchsobjekte benutzte Vf. Milzbrandsporen verschiedener Herkunft, für deren Widerstandsfähigkeit Vf. einen „Universalmafsstab" suchte. Einen solchen bot weder der strömende Dampf, noch das sd. W. Dagegen erwies sich die 5%ige Carbolsäure als Vergleichsdesinfiziens geeignet. Geprüft wurden elf Sorten von Kresolen, darunter auch die Solveole und Solutole (**92.** I. 999). Die Resultate hat Vf. in Tabellen niedergelegt. Mit den letztgenannten Desinfizienzien erreichte Vf. an Milzbrandsporen keine Resultate; besser wirkten die Kresole auf Eiterbacillen. Für tuberkulöse Sputa mufs man stärkere Verdünnungen anwenden, um die Tuberkelbacillen abzutöten. (AGes. **8**. 357—76.) PROSKAUER.

Gesichtspunkte, *die zur Abwendung gesundheitsschädlicher Wirkungen des Wasser- und Halbwassergases zu beobachten sind.* Wassergas und Halbwassergas (Misch-, Dowson-, Wilson-, Motor- und Generator-Wassergas) wirken wegen ihres hohen CO-Gehaltes von 35—42, bezw. von 21—27 Volumprozenten bei ihrer Geruchlosigkeit gesundheitsschädlich. Die Schädlichkeitsgrenze wird auf etwa 0,3 Teile CO in 1000 Teilen Luft angegeben. Im Gemisch mit gewissen Mengen Luft sind die Gase auch explosiv.

Als Sicherheitsmafsregeln zur thunlichsten Verhütung von Gefahren sind nachstehende zu empfehlen. 1. Die Vorrichtungen zur Darst. und Reinigung der Gase sind in reichlich gelüfteten Räumen, am sichersten in seitlich offenen Schuppen aufzustellen, in denen sich die Arbeiter nicht länger, als zur Bedienung der Vorrichtungen erforderlich ist, aufhalten dürfen. 2. Die Füllöffnungen der Gasgeneratoren sind mit doppeltem Verschlufs zu versehen. 3. Auf die Darst. gasdichter Leitungsröhren und auf deren Erhaltung in diesem Zustande ist die gröfste Sorgfalt zu verwenden. Dieselben sind auf 1—1½ Atm. Überdruck zu prüfen. Soweit möglich, ist zu verhüten, dafs die Hauptleitungen innerhalb, unter oder nahe bei geschlossenen, zum Aufenthalt von Menschen dienenden Räumen zu liegen kommen. 4. Unterirdische Röhren sind so tief zu legen, dafs der Frost eine Einw. darauf nicht ausüben kann. 5. Zur zeitweiligen Prüfung der Röhrenleitungen auf ihre Dichtigkeit können dienen: a. für Hausleitungen der neben dem Gasmesser anzubringende MUCHALL'sche Gaskontroleur; b. für andere zugängige Leitungen das Bestreichen derselben mit Seifenlösung und die Beobachtung, ob sich in dieser Lösung Blasen

bilden; c. für nicht zugängige Leitungen (unterirdische): α. die Kontrolle mittels des Manometers bei den am Anfange und am Ende geschlossenen Leitungen, und zwar nach der Richtung, ob der Gasdruck längere Zeit sich gleich bleibt; β. die Anbringung von senkrechten Röhren in gewissen Entfernungen im Erdboden. Diese Röhren müssen bis auf die Verbindungsstellen der Hauptröhren hinabreichen, mit ihrem oberen Ende in einem ausgehöhlten Holzklotze befestigt u. mit einem Stöpsel verschlossen sein. Die im Niveau des Straßenpflasters, der Fabriksohle u. dgl. liegende obere Kante des Klotzes ist mit einem eisernen Deckel zu verschließen, nach dessen und des Stöpsels Entfernung beobachtet werden kann, ob Gas austritt, welches durch Schwärzung von Palladiumchlorürpapier oder, wenn dem Gase Riechstoffe zugesetzt waren, durch den Geruch sich zu erkennen giebt.

6. Es ist zu verhüten, daſs die Verbrennungsprodukte der Gase, die noch CO enthalten können, sich der zum Atmen bestimmten Luft in Wohn- u. Fabrikräumen beimischen; deshalb sind letztere stets ausgiebig zu lüften. 7. Mit den Gasen gespeiste Kraftmaschinen dürfen nur in gut gelüfteten Räumen, die zum dauernden Aufenthalt von Menschen nicht bestimmt sind, aufgestellt werden. 8. Kleinere Gasbehälter für Einzelbetrieb sind außerhalb des Gaserzeugungsraumes an einem reichlich gelüfteten Orte, am besten im Freien, aufzustellen. Größere Gasbehälter können im Freien oder in besonderen Gebäuden, die nicht zugleich anderen Zwecken dienen, untergebracht werden. Stehen sie im Freien, so ist ihre Entfernung von benachbarten Gebäuden derartig zu bemessen, daſs sie möglichst geschützt sind, und daſs sie von herabstürzenden brennenden Stoffen nicht getroffen werden können. Auch muſs rings um den Behälter noch ein zur Aufstellung und Handhabung von fahrbaren Löschgerätschaften genügender Raum bleiben. Gasbehältergebäude sind in ihrem oberen Teile mit Lüftungsvorrichtungen zu versehen u. dürfen nur mit zuverlässigen Sicherheitslampen betreten werden.

Es folgen Anmerkungen: 1. über den MUCHALL'schen Kontrollapparat, einem teilweise mit W. gefüllten, geschlossenen Kölbchen, in dessen Wasserfüllung ein vor dem Haupthahn mit der Leitung verbundenes Röhrchen eingesenkt ist. Ein zweites Röhrchen ist hinter dem Haupthahn mit der Hauptleitung verbunden und endet unter dem Stopfen. Bei einer Undichtheit des Haupthahnes entweichen durch das W. Gasblasen; 2. betreffs der Beimengung von Riechstoffen, wozu eine 10—15%ige alkoh. Lsg. von Merkaptan empfohlen ist (LUNGE **89**. I. 134) wird bemerkt, daſs dem Wassergas ein mindestens fünfmal so starker Geruch bleibend anhaften muſs, als dem gewöhnlichen Steinkohlengas; 3. über die Verwendung von $PdCl_2$-Papier, die allgemein bekannt sein dürfte. (Erlaſs des Kgl. Preuſs. Kultus-Ministeriums vom 27/6. 1892.)

PROSKAUER.

Fr. J. Herz, *Seifige Milch.* Einige zur Käse- und Butterbereitung untaugliche Milchproben zeigten sich im frischen Zustande von reinem Geruch und Geschmack. Ihre Farbe war bei manchen Proben etwas tiefer gelb, bisweilen sogar rötlichgelb. Nach 36 Stunden hatte die Milch einen kratzenden, unangenehmen Geschmack und einen ziemlich scharfen Geruch angenommen. Nach dem Versetzen mit Kalilauge trat ein fischartiger Geruch auf. Besonders auffallend war die Neigung zu starker Schaumbildung, was um so deutlicher hervortrat, je länger die Milch gestanden hatte. D. schwankte zwischen 1,0351—1,0365, der Fettgehalt betrug bei der Probe mit D. 1,0351 6,08%, bei der Milch mit D. 1,065 3,74%, so daſs sich mit Hilfe der FLEISCHMANN'schen Formel die Trockensubstanz zu 16,33 u. 13,87% berechnete. Bei ersterer Probe hatte die Molke der freiwillig geronnenen Milch ein D. von 1,0308. Bei der Selbstgerinnung und der Gerinnung durch Lab. zeigten sich Erscheinungen, welche von den bei der normalen Milch vielfach abwichen. Bei einer Probe trat urinartiger Geruch auf. Der Vf. giebt diesen Milchen die Bezeichnung „seifige Milch", ein

Milchfehler, der scheinbar bei zu reichlicher u. guter Fütterung auftritt. (Mitlg. d. Milchw. Ver. Allgäu 1892. I.; VNa. **7**. 10—11.) PROSKAUER.

H. Droop Richmond, *Die Beziehung zwischen spezifischem Gewicht, Fett und festem Nichtfett in der Milch.* Aus den Angaben von 316 Analysen über D. und festem Nichtfett in der Kuhmilch berechnete der Vf. nach seiner Skala (**88**. 690; **90**. II. 677) das Fett und verglich die berechneten Werte mit den gefundenen. Die Abweichungen schwankten zwischen +0,021 und —0,046%, betrugen im Mittel —0,005% und liefsen eine Abhängigkeit vom Fettgehalt nicht erkennen. Das berechnete Fett übersteigt das gefundene von 8,87% festem Nichtfett an um so mehr, je gröfser die Menge des festen Nichtfettes ist. Zieht man von dem berechneten Fett die Gröfse 0,2× (festes Nichtfett —8,87) ab, so findet sehr genaue Übereinstimmung statt. Bei 8,87% festem Nichtfett wird die Korrektur gleich 0. Ein Wechsel in der Zusammensetzung des festen Nichtfettes bei Steigerung von dessen Menge kann die Abweichungen nicht erklären, da das einer zu grofsen Verminderung der Eiweifsstoffe und einer zu grofsen Erhöhung des Zuckergehaltes bei steigendem Nichtfett entsprechen würde. Auch eine unvollkommene Extraktion des Fettes kann nicht die Ursache der Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten sein, weil die verschiedenen Fettbestimmungsmethoden identische Zahlen geben. Die Ursache der Differenzen ist also noch nicht aufgeklärt. (Anl. **17**. 169—71. September.) BODLÄNDER.

H. P. Lunde, *Pasteurisierung von Milch und Rahm.* Nachdem JENSEN gezeigt hat, dafs die Bakterie, die als Ursache der Abnormität der Milch auf dem jütländischen Gute Dueland auftrat, durch Erwärmen getötet werden kann, wurde es dem Vf. übertragen, dieses Resultat für die Praxis zu verwerten. Vf. zeigt nun, dafs man aus abnormer Milch bessere Butter durch süfse Butterung, als durch Säuerung gewinnen kann; doch ist die in dieser Weise erhaltene Verbesserung nur gering im Vergleich mit der durch Pasteurisieren erzielbaren. (22. Beretning fra den Kgl. Vetr.- u. Landboköjskoles Laborat. for landökonomiske Forsög. Kjöbenhavn 1891. 67—117; Bied. **21**. 554—63. August.) SACHSSE.

Liebig, *Einige Ursachen, die das Aufsteigen des Rahmes verändern.* Verhindert wird das Aufsteigen des Rahmes durch Erschütterung der Milch, wie sie namentlich beim Transport vorkommt und in folgender Weise erklärt wird. Direkt nach dem Melken ist die Milch wärmer, als ihre Umgebung, und erst allmählich sinkt ihre Temperatur. Infolge ihrer runden Gestalt kühlen sich nun die Fettkügelchen weniger schnell ab, als die übrigen Bestandteile. Der Unterschied zwischen D. der Fettkügelchen einerseits und der sie umgebenden Milchfl. andererseits wird dem Temperaturunterschiede jener beiden direkt proportional sein, und die Aufrahmung geht um so leichter und schneller von statten, je gröfser der Unterschied der beiderseitigen Temperaturen ist. Während des Transportes sucht sich aber die Temperatur der Fettkügelchen mit derjenigen der übrigen Bestandteile der Milch auszugleichen. Infolgedessen vermindert sich auch der Unterschied zwischen ihren Dichten, u. die Fettkügelchen hören auf, sich in der Milchfl. abzusondern. Befördert wird die Aufrahmung durch Verminderung der Molekularadhäsion, z. B. durch Verd. der Milch mit W. Den gröfsten Einfluſs auf die Rahmabsonderung übt die Temperatur aus; niedrige Temperatur begünstigt dieselbe, weil durch Kälte die D. der entrahmten Milch gesteigert wird. Die Rahmschicht derselben Milchsorte ist bei höherer Temperatur fettreicher, als bei niederer, was in der Wasserverdunstung über eine grofse Oberfläche liegen mag.

Ferner ist die Höhe der Milchschicht von bedeutendem Einfluſs auf die Aufrahmung. In Betracht kommt dann noch die Dauer der Entrahmung; die Rahmmenge steigert sich mit der Dauer. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit scheint sich die

Rahmschicht zu vermindern, sie nimmt zweifelsohne an Dicke ab, dafür mehrt sich aber ihr Reichtum an Fettkügelchen.

Bis zu einem gewissen Grade beeinflussen auch die Feuchtigkeit und Trockenheit der Luft, der Druck u. die Elektrizität der Atmosphäre das Aufsteigen des Rahmes. Erstere Faktoren begünstigen die Bildung und Entwickelung von Spaltpilzen, welche die Milch zers. und dadurch das Aufsteigen der Kügelchen hemmen. Bei verd. Atm. säuert die Milch leicht, Trockenheit wirkt entgegengesetzt. (MolkZ. 1892. Nr. 2; VNa. **7**. 7—9.) PROSKAUER.

A. Barillé, *Künstliche Färbung von Orangen.* Unter dem Namen Blutapfelsinen werden in Paris gewöhnliche Apfelsinen verkauft, welche durch Biebricher Scharlach, $C_6H_5N_2.C_6H_4.N_2C_{10}H_6OH$, rot gefärbt worden waren. Der Farbstoff ist in wss. Lsg. angewendet worden. Die wss. Lsg. giebt auf Zusatz von Säuren einen flockigen braunen Nd. und wird durch Sieden mit NH_3 und Zn-Pulver erst gelb und dann farblos. Konz. H_2SO_4 l. den Farbstoff mit grasgrüner Farbe. Beim Verdünnen wird die Lsg. blau und setzt schliefslich einen schön braunen Nd. ab. Biebricher Scharlach ist völlig ungiftig. (RFa. **5**. 201—2. Vincennes.) HEFELMANN.

J. Mazure, *Fälschungen in Holland. Reis* war mit fremden Körnern vermischt, deren Ursprung nicht ermittelt werden konnte. — *Mehle* zeigten zuweilen Beimischungen fremder Mehle, waren aber stets frei von Mutterkorn. — In *Brot* fand sich bei drei Proben Alaun vor. Der Wassergehalt schwankte von 28,3—42,7%, der Aschengehalt von 1,2—1,9%; bei Rosinen- und Schwarzbrot stieg der Aschengehalt bis auf 2,2%. — In *Zuckerwaren* beobachtete man Spuren Arsenik, $BaSO_4$, Nitrokresol, jedoch niemals giftige Metalle. Viele Zuckerwaren bestanden lediglich aus Glykose. — *Lakritzensaft* war nur ein Gemisch aus Sirup, einem Pflanzenpulver, Anisöl und etwas Ca- und Fe-Salzen. — *Schokoladenpulver* erwies sich als verfälscht durch Arrowroot und Fe-Verbb., in einem Falle als ein Gemisch von Zucker, Fett und einer pflanzlichen Substanz. „Cacao moderne sucré" war ein Gemisch von $^1/_3$ Kakaopulver und $^2/_3$ Zucker. — *Vanillinpulver* zeigte 95% Zuckerzusatz. — *Weifser Sirup* (Glykose) enthielt minimale Spuren As, die nur nach dem GUTHZEIT'schen, nicht nach dem MARSH'schen Verf. nachzuweisen waren. — *Anisplätzchen* erwiesen sich als Zucker, der durch Anis parfümiert worden war, oder enthielten Glykose, Gummi oder Stärke. — In *gemahlenem Kaffee* fand sich gemahlene Cichorie und Kaffeesatz vor. — *Gesundheitskaffee* war ein Gemisch von Cichorien- u. Möhrenpulver, „*Café melange*" ein Gemisch aus $^2/_3$ Kaffee und $^1/_3$ geröstetem Malz. — In *Macispulver* wurde durch die Pb-Acetatprobe oft Bombaymacis nachgewiesen. — In *Safran* fanden sich Zusätze von 20% oder 9% KNO_3 oder aufserdem von 11% oder 9% BaO. — *Gepulverte Muskatnüsse* enthielten 4% $CaCO_3$. — In *Anis* ermittelte man 2,54% Coniumfrüchte, 55% Fenchel- und 10,4% Hirsefrüchte. — *Gepulverter schwarzer Pfeffer* war fast stets verfälscht. — *Fadennudeln* enthielten Anilinfarben. — *Geléebereitungspulver* ergab sich als ein Gemisch aus 55% Zucker, 35% Kartoffelstärke, 2,5% Weinsäure etc. das mit Anilinviolett gefärbt war. — Ein *Backpulver* war ein stark Na_2CO_3-haltiges $NaHCO_3$; ein anderes ein Gemisch aus Alaun und Honig. — *Amerikanische getrocknete Äpfel* enthielten viel Zn. — *Portulak* in Weifsblechemballagen enthielt pro Kilogramm 38—596 mg SnO_2, in einem Falle sogar 2,900 g, aufserdem Spuren von Pb. Auch andere Konserven wiesen geringe Mengen von Sn-Verbb. auf. — Eine *Suppe*, bereitet aus Ochsenschwanz, Hülsenfrüchten und Sellerie und Kartoffeln, deren Genufs Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatte, enthielt ein atropinartiges, nicht näher charakterisiertes Alkaloid. — *Olivenöl* zeigte die verdächtigen Jodzahlen 92,5 und 92,7. — *Himbeersaft* enthielt Salicylsäure. — *Bier* enthielt etwas zuviel Säure, 0.366%. — *Wachholderbranntwein* war oft trübe und zeigte einen Bodensatz. (Forts. folgt.) (RFa. **5**. 202—5. Amsterdam.) HEFELM.

Van Hamel Roos, *Wein mit Fleischextrakt, sogenannter Wincarnis.* Das

Präparat sollte angeblich aus Portwein und Fleischextrakt bestehen, ergab dagegen nur ein zucker- und säurefreies Extrakt von 1,69%, in dem sich Fleischextrakt nicht nachweisen liefs. (RFa. **5**. 205. Amsterdam.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos, *Bleichpulver für Brot.* Dieses Pulver war lediglich Alaun. Nach Angabe der Fabrikanten soll der Verkauf dieses Bleichpulvers in Amerika und England gestattet sein. (RFa. **5**. 205. Amsterdam.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos, *Mittel zur Verdoppelung der Buttermenge der Milch.* Als solches wurde an Landleute ein Gemisch von viel NaCl und etwas organischer Substanz, vermutlich Pepsin, verkauft. (RFa. **5**. 205—6. Amsterdam.) HEFELMANN.

G. Dragendorff, *Fälschungen in Rufsland. Rahm* war verdorben oder mit Milch gemischt. — *Milch* zeigte die üblichen Verfälschungen. — *Butter* erwies sich stets als frei von fremden Fetten, war dagegen oft nicht gut ausgewaschen, zu stark gewässert oder ranzig. — Bei *Thee* wurden grobe Fälschungen durch fremde Blätter beobachtet. — *Essig* war zumeist durch Verd. von Essigessenz bereitet, stets frei von Mineralsäuren. — *Alkoholische Getränke* enthielten in einzelnen Fällen keinen Amylalkohol, in anderen 0,1—0,9%. — *Papiere, Möbelstoffe, Kleiderzeuge* waren zumeist frei von As, wenige Proben enthielten nicht zu beanstandende Mengen, wenige endlich schädliche Mengen As. (RFa. **5**. 206—7. Dorpat. Pharm. Inst. d. Univ.) HEFELM.

Moritz Boucherie u. **Julius Leconte**, *Fälschung der Butter durch Margarine.* (Forts. v. **92**. II. 369.) Vff. fordern in ihrer Denkschrift an die französische Deputiertenkammer einen Zoll von 1 fr. auf 1 kg Margarine und schärfste Überwachung des Verkehrs mit Butter durch die Polizei und chemische Untersuchungsanstalten. Margarine, Oleomargarine und künstlich abgeschiedene Fette sollen nur augenfällig gefärbt und verpackt im Verkehre zugelassen werden; die Fabrikation derselben soll der staatlichen Aufsicht unterliegen. — In einem Anhange berichten Vff. über die Analyse von 15 Proben Misch- und Naturbutter durch das Lab. d. franz. landw. Ges. und der Pariser Börse. (RFa. **5**. 208—10.) HEFELMANN.

Eduard Hanausek, *Über erschöpften Thee und ein Verfahren zum Nachweise desselben.* Vf. hat das PULFRICH'sche Refraktometer zur Prüfung des Thees herangezogen. Zur Prüfung selbst verwendete Vf. einen nach Art des Haushaltes hergestellten Aufguſs. 2 g Thee wurden 5 Minuten lang mit 100 ccm sd. W. im bedeckten Gefäſse stehen gelassen u. darauf das Infus filtriert. Das Brechungsvermögen wurde bei 25° bestimmt. Die auf diese Weise erhaltenen Werte wurden mit typischen Werten für jede Handelssorte verglichen. Diese typischen Werte wurden durch refraktometrische Bestimmung von 6—7 Aufguſsfraktionen reiner Theesorten ermittelt. Von Fraktion zu Fraktion nimmt der Brechungsindex mehr oder weniger stark ab, z. B. für Souchong wie folgt: I. 1,334 11; II. 1,334 46; III. 1, 333 38; IV. 1,333 21; V. 1,333 21; VI. 1,333 13; VII. 1,333 05. Vf. hofft, daſs weitere Unterss. über diesen Gegenstand zur Aufstellung von Grenzzahlen führen werden, wenigstens für einheitliche Theesorten. Bei Gemischen aus verschiedenen Sorten wird der refraktometrischen Methode zunächst wenig diagnostischer Wert beizumessen sein. Der Gerbstoffgehalt der Theesorten ist nahezu einfluſslos. (RFa. **5**. 210—11. Wien.) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

Die Namen *neuerer Arzneimittel* hat die Firma J. D. RIEDEL-Berlin für die letzte Ausgabe ihrer Preisliste in erläuternder Übersicht zusammengestellt.

Agathin = Salicyl-α-methylphenylhydrazon — patentiert.

Analgen = Ortho-oxäthyl-α-monoacetylamidochinolin — patentiert.

Analgesin = Antipyrin.

Angioneurosin = Nitroglycerin.

Anodynin = Antipyrin.

Antinervin, Gemisch aus Antifebrin, Brommonium und Salicylsäure.

Antinonnin = o-Dinitrokresolkalium.

Antisepsin = Parabromacetanilid.
Antiseptol = Cinchoninjodsulfat.
Antithermin = Phenylhydrazinlävulinsäure.
Aristol = Dithymoldijodid — patentiert.
Aseptol = Acidum sozojodolicum (Orthophenolsulfonsäure) patentiert.
Benzonaphtol = Benzoyl-β-naphtol.
Benzosol = Benzoylguajakol — patentiert.
Betolum = Salicylsäure-β-naphtyläther — patentiert.
Bromol = Tribromphenol.
Creolin = Kresolschwefelsäure, in welcher Teerkohlenwasserstoffe gelöst sind.
Dermatol = Basisch gallussaures Wismut (Wismutsubgallat) — Patent angemeldet.
Diaphterin = Oxychinaseptol (eine Verbindung von 1 Mol. Oxychinolin und 1 Mol. phenolsulfonsaurem Oxychinolin).
Diuretinum = Theobromin — Natriumsalicylat.
Euphorinum = Phenylurethan.
Europhenum = Isobutylorthokresoljodid — patentiert.
Exalgin = Methylacetanild.
Gallacetophenon = Methylketo-trioxybenzol.
Hämol und *Hämogallol*, durch Einw. von Zinkstaub oder Pyrogallol auf den Blutfarbstoff erhalten.
Hydrazetin „Riedel" = Acetphenylhydrazin.
Hypnal = Chloralantipyrin.
Hypnonum = Acetophenon.
Ingluvin = Hühnerkropfpepsin.
Jodolum = Tetrajodpyrrol — patentiert.
Jodophenin „Riedel" = Trijoddiphenacetin — patentiert.
Jodopyrin = Jodantipyrin — patentiert.
Lipanin, ein ca. 6% freie Ölsäure enthaltendes Olivenöl.
Lysol = Kresole, durch Seife in Lsg. gebracht.
Methacetin = p-Acetanisidin.
Methonal = Dimethylsulfondimethylmethan.
Metoxin = Antipyrin.
Naphtololum = Salicylsäure-β-naphtyläther — patentiert.
Orexin = Chlorwasserstoffsaures Phenyldihydrochinazolin — patentiert.
Orthin = Orthohydrazin-paraoxybenzoësäure.
Parodyn = Antipyrin.
Pental = β-Isoamylen oder Trimethyläthylen.
Phenacetin = Paraacetphenetidin.
Phenocollum = Paramidoacetphenetidin — patentiert.
Phenosalyl, Mischung aus 9 Teilen Acidum carbolicum: 1 Teil Acidum salicylicum, 2 Teile Acidum lacticum, 0,1 Teil Menthol.
Phenylon = Antipyrin.
Piperazin = Diäthylendiamin — patentiert.
Pyoktaninum aureum = Auramin (Teerfarbstoff).
Pyoktaninum caeruleum = Methylviolett als Antisepticum angewendet.
Pyrodinum = Acetphenylhydrazin = Hydrazetin.
Salinaphtol — Salicylsäure-β-naphtyläther — patentiert.
Salipyrinum „Riedel" = Antipyrinsalicylat (Patent angem.).
Salophenum — Acetparamidosalol (Salicylsäure — Acetparamidophenyläther) — patentiert.
Saprol, ein Gemisch von rohen Kresolen mit Kohlenwasserstoffen.
Sedatin = Antipyrin.
Solutol ist eine Lsg. von Kresolnatrium in überschüssigem Kresol.
Solveol, Auflösung von Kreosolen in Natriumsalicylat.
Somnal, eine alkoh. Lsg. des Chloralurethans.
Styracol = Cinnamyl-Guajacol — patentiert.
Styron = Zimmtalkohol, als Antisepticum gebraucht.
Sulfaminol = Thioxydiphenylamin — patentiert.
Sulfonal = Diäthylsulfondimethylmethan.
Tetronal = Diäthylsulfondiäthylmethan — patentiert.
Thiol, geschwefelte ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Braunkohlenteeröle, durch Schwefelsäure löslich gemacht,

DRP. von E. JACOBSEN, dargestellt von J. D. RIEDEL.

Thiolinsäure, geschwefeltes Leinöl, sulfonisiert — patentiert.

Trefusia, ein natürliches Eisenalbuminat. (ApZ. **7**. 405—6.)

Trionol=Diäthylsulfonäthylmethylmethan — patentiert.

Tumenol, Tumenolsulfonsäure (sulfonisierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Mineralöle) — patentiert.

ARENDT.

T. Appel, *Ferrum reductum*. Das Ferrum reduct. des Handels ist fast konstant minderwertig und zeigt manchmal nur 80% Fe. Nach dem üblichen Verf., nämlich durch dreistündiges Leiten von H über ein durch NH_3 aus $FeCl_3$ gefälltes und getrocknetes $Fe(OH)_3$ erhielt Vf. nur ein 58%ig. (85%ig.?) Präparat. Vf. giebt nun nachstehende Vorschrift zur Darstellung eines Präparates mit 99,68% Fe, das die Forderungen des Arzneibuches bei weitem übertrifft. Reines $FeCl_3$ wird mit NH_4 gefällt, der Nd. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. gewaschen und im Wasserbad getrocknet. $Fe(OH)_3$ wird darauf im Verbrennungsrohr 3 Stunden in einem Strome von H geglüht, welcher aus Zn und H_2SO_4 dargestellt und darauf durch $KMnO_4$ und Pb-Acetat gereinigt und durch konz. H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet worden ist. Das erhaltene Ferr. reduct. stellt ein dunkelgraues, in verd. H_2SO_4 oder HCl l. Pulver dar, das 99,68% Fe enthält. Bei Einw. von $HgCl_2$ trat nur unvollkommene Bildung von Hg_2Cl_2, bezw. $FeCl_2$ ein; Vf. pflichtet deshalb K. SEUBERT bei, der diese Rk. für unzulänglich erklärt hatte. (PZtg. **37**. 456—57.) HEFELMANN.

H. Le Chatelier, *Eisenhaltige Medikamente*. Vf. ist wie RIBAN zu der Überzeugung gelangt, daſs es gegenwärtig in Paris unmöglich ist, im Handel ein eisenhaltiges Mineralwasser zu erhalten, das noch Eisen enthält. Das war vor 20 u. auch noch vor 10 Jahren bei Verwahrung des W. in den früher üblichen Flaschen anders, und es scheint daher nicht nötig, neue Verf. bei der Füllung zu finden, sondern nur zu dem alten Verf. zurückzukehren. Neben den natürlichen Wässern kommen noch viel eisenhaltige Präparate in dem Handel vor. Diese enthalten zwar Eisen, aber in sehr wechselndem Zustande, so daſs selbst in ein und demselben Produkt der Gehalt an Eisenoxydul und Oxyd sehr verschieden ist. (Cr. **115**. 124—25. [11/7.*].) SACHSSE.

J. Riban, *Aufbewahrung eisenhaltiger Mineralwässer*. Vf. setzt auseinander, daſs er bei seinen Unterss. (**92**. II. 263) absichtlich die Wässer aus einer Apotheke entnommen habe, um sich möglichst den Bedingungen zu nähern, unter denen sie fern von der Quelle angewandt werden. Die künstliche Beladung der Wässer mit CO_2 kann auch nicht gutgeheiſsen werden, da man damit den therapeutischen Wert ändert. (Cr. **115**. 185. [18/7.*].) SACHSSE.

F. Parmentier, *Eisenhaltige Wässer*. Vf. bemerkt kurz gegen RIBAN (s. vorst. Ref.), daſs sich seine Angaben auf natürliche Wässer und nicht auf Fabrikate beziehen. (Cr. **115**. 288. [1/8.*].) SACHSSE.

B. Kosmann, *Zu der Abhandlung von W. Kubel: „Über die Einwirkung von Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd und Bleioxyd“*. Die Beobachtung KUBEL's (**92**. I. 932), daſs das Magnesiumacetat ähnlich dem Bleiacetat auf Bleioxyd wirkt, bietet nichts Unerwartetes, und ist dieses Verhalten darauf zurückzuführen, daſs die wasserfreien Salze der starken Säuren kaustische Eigenschaften vermöge einer Restenergie haben. Letztere äuſsert sich darin, daſs sie W. als Konstitutionswasser aufnehmen und mittels desselben sich mit anderen Basen zu unl. basischen Salzen vereinigen. Hieraus ergiebt sich für Magnesiumbleiessig die Formel (I), für das $^1/_3$ saure Bleiacetat die Formel (II) und muſs die KUBEL'sche Formel zu Ende nicht O_2, sondern O_4 heiſsen.

I	II
$g\backslash\ C_2H_3O_2)O_2$	$Pb(C_2H_3O_2)O_2$
$Pb(OH)_2$	$2PbO$

(Ar. **230**. 352—53. 23/8. [Juni.] Berlin.) WACHTER.

A. Starting, *Notiz über Benzoësäuredarstellung.* Indem hinsichtlich der Darstellungsweise der Benzoësäure auf die frühere Veröffentlichung des Vf. (**89.** II. 99) verwiesen wird, bemerkt Vf. zu dem nicht genauen Artikel im HAGER'schen Kommentar zur Pharm. german. Ed. III über fraglichen Gegenstand u. a. folgendes: Das günstige Resultat wird durch ein sehr grofses Aufnahmegefäfs und ein sehr kleines Sublimationsgefäfs bedingt. Letzteres darf aus Kupfer sein. Nach mehrstündigem Erhitzen (Spirituslampe sehr praktisch) ist das Harz in eine poröse, leicht zu entfernende Masse verwandelt. Das Resultat war auch bei Weglassung der Pappscheibe das gleiche günstige, nämlich 25% einer weifsgelblichen Säure (aus Harz, wie es die Pharmakopöe vorschreibt). — Ein im Handel vorkommendes Harz enthielt entsprechend dem schlechten äufseren Ansehen kaum 8% Säure. (Ar. **230**. 342. 23/8. [1/6.] Rhede.) WACHTER.

Schaerges, *Sozal.* Sozal ist das p-phenolsulfosaure Aluminium, $(C_6H_4[OH]SO_3)_6Al_2$, und wird entweder durch Auflösen von Thonerdehydrat in p-Phenolsulfosäure oder durch Umsetzung ihres Ba-Salzes mit $Al_2(SO_4)_3$ dargestellt. Es ist ll. in W., Glycerin und in A., die wss. Lsg. giebt mit $BaCl_2$ eine schwache Trübung, mit Fe_2Cl_6 eine violette Färbung. Aus den von LÜSCHER angestellten Unterss. geht zwar hervor, dafs das Sozal ein schwächeres Antisepticum ist, als das Lysol, dagegen hat das erstere bei der Behandlung tuberkulöser Geschwüre und cystitischer Fälle gute Dienste geleistet. (PZtg. **37**. 489. 6/8. Bern.) PROSKAUER.

J. Warin, *Verfälschung von Eukalyptol, Buchenholzkreosot und ätherischen Ölen mit Alkohol.* Ist nicht absoluter A. dem Eukalyptol zugesetzt, so wird man den Betrug sehr leicht mit Terpentinöl entdecken. Dasselbe ruft in dem Gemische von Eukalyptol und A. eine Trübung hervor, wie schwach auch die Beimischung des A. sein mag. Die Empfindlichkeit dieser Rk. ist viel gröfser als die, wobei man den dem äth. Öle zugesetzten A. mit Olivenöl aufsucht. Bei einem Verss. gab ein Gemisch von Bergamottöl u. A. von 90% mit Terpentinöl noch eine milchige Trübung, während das Gemisch mit Olivenöl noch klar blieb. Dieses Verf. ist auch viel empfindlicher als das Verf., wobei man W. zusetzt u. den Volumverlust der Essenz mifst. Auch Kreosot ist oft mit A. vermischt. Jedoch ist hier das Reagens nicht mehr zuverlässig, da Terpentinöl mit einer Mischung von Kreosot und 90% A. keine Trübung verursacht. Überschreitet das Verhältnis des A. 10%, so wird beim Übergiefsen des Gemisches von Kreosot u. A. mit Terpentinöl das Öl oben auf schwimmen, und es wird sich ein milchiger Ring zeigen, wie der eines Eiweifs enthaltenden Harns bei der Berührung mit Salpetersäure. Beim Schütteln verschwindet er jedoch, und das Gemisch wird wieder klar. (PZtg. **37**. 441. 16/7.) SACHSSE.

E. Vinassa, *Untersuchungen von Safran und sogenannten Safransurrogaten.* Der hohe Preis des Safrans veranlafste schon seit Jahrhunderten dessen Verfälschung, welche namentlich durch die sog. Surrogate (vegetabilische Stoffe und Anilinfarben) geschieht. Methoden zur Entdeckung der Fälschungen auch für den Laien zu finden, war die Hauptaufgabe vorliegender Arbeit, deren Resultate hauptsächlich in Tabellenform niedergelegt sind. Die weitaus gebräuchlichsten Fälschungsmittel sind: Safflor, Calendula und Santelholz, aufser welchen Vf. noch in die Untersuchung als weniger gebräuchlich hineinzog: Schalen der Allium Cepa, getrocknete Fleischfasern, Crocus vernus, Lignum Campechianum, Flores Granati, Stigmata Maidis und Curcuma. — Von künstlichen Farbstoffen dienen zur Verfälschung: Salpetersaures Chrysoidin (unschädlich); Metanilgelb (giftig); Chinolingelb (?); Benzoorange (?); Dinitro-p-kresol (giftig); Auramin (?); Pikrinsäure (giftig); Brillantgelb (unschädlich); Curcumin; Orange II (giftig); Chrysophenin (?); Tropäolin D (?); Ponceau 2 R (unschädlich); Tropäolin 000 Nr. 2 (unschädlich); Martiusgelb (giftig); Jaune vermicelles de Paris (giftig). — Die Untersuchung eines Safrans zerfällt in drei Teile: I. *Die mikroskopische*

Prüfung: Eine erste Probe ist stets unter Paraffinöl zu untersuchen, und zeigt hierbei guter Safran die einzelnen Partikelchen gleichmäfsig gefärbt. Viele weifse oder gelbliche Fragmente vom Aussehen des Safrans lassen auf Vermischung mit Feminelle oder ausgezogenem Safran schliefsen. — In einer zweiten mittels der Stativlupe unter konz. Schwefelsäure geprüften Probe giebt reiner Safran nur blaue Strömchen, die allmählich in schmutzig violett übergehen. Die meisten Verfälschungsmittel zeigen gewöhnlich charakteristische violette oder kirschrote Strömchen. — Eine dritte mit Chloralhydrat aufgehellte und nach mehreren Stunden mit W. ausgezogene Probe zeigt bei stärkerer Vergröfserung in besonderer Berücksichtigung der Pollenkörner etc. folgendes: a. Bei reinem Safran: Inhalt der Pollenkörner durch eine helle Zone von der Pollenhaut geschieden, keine Harzgänge. — b. Bei Flores Calendulae: Pollenkörner dreiknopfig, Zellen mit zahlreichen Fetttropfen. — c. Bei Carthamus tinctorum: Pollenkörner dunkel gefärbt, rund mit warziger Oberfläche, Harzgänge. — d. Bei Lignum santalinum rubrum: stets rot gefärbt, charakteristische Zellstruktur. — e. Bei Allium Cepa: Zellen mit Calciumoxalatkrystallen etc. — Gröbere Fälschungen mit Santel- oder Campecheholz oder Saflor erkennt man auch schon auf dem Filter. — II. *Die chemische Untersuchung:* Dieselbe erstreckt sich auf die Bestimmung des Wassergehaltes (zulässiges Maximum 15—16%), der Asche (Maximum 8%) und des Handelswertes. — Bei mehr als 8% Asche ist auf Sand, Gips und Baryt zu prüfen. Ein gelber Rauch und ein durch Zusatz von Zucker beim langsamen Veraschen auftretender stechender Geruch sind für Safran charakteristisch. — Zur Bestimmung des Handelswertes dient eine 10%ige Kaliumdichromatlsg., von welcher man so viel in 50 ccm W. eintröpfeln läfst, bis eine mit einer 1‰ Safranlsg. gleiche Farbennuance erzielt wird. Reiner Safran braucht hierzu ca. 5—6 ccm, im Minimum 3,5 ccm der Dichromatlsg. (Die Lsg. 1 : 1000 auf Trockengewicht des Safrans bezogen.) — III. *Physikalische Bestimmungen:* Beim Aufstreuen von Safran auf W. in einem flachen Teller färbt sich dasselbe intensiv gelb, indem sich die einzelnen Partikelchen entfärben. Eine Verfälschung z. B. mit Santelholz, Campecheholz oder Safflor bewirkt hierbei das Auftreten von schwarzen oder roten Punkten. — Die meisten vegetabilischen Substanzen und fast alle Anilinfarben lassen sich durch die Kapillaranalyse nachweisen. Ein in 1‰ig. reine Safranlsg. mit dem unteren Ende getauchter ca. 30 cm langer und 3 cm breiter Streifen besten Filtrierpapiers bewirkt infolge der Kapillaratraktion ein Steigen der Fl. in die Höhe, und zeigt der nach drei Stunden rasch getrocknete Streifen vier Zonen, zu unterst eine dunkelorangefarbene, dann eine diffusorange, dann eine längere farblose u. schliefslich eine scharf abgegrenzte schwach gelbliche. Da keine Art von Verfälschungsmitteln solche Zonen zeigt, sondern die Streifenbilder derselben im Gegenteil meist aufserordentlich charakteristisch sind, so ist die Kapillaranalyse äufserst brauchbar zur Erkennung der fremden Beimengungen — Streifenbilder bei: a. Flores Calendulae: unten fast farblos, oben leicht braun. — b. Carthamus tinctorum: unten rötlich (kurz), dann zitronengelb (lang), dann schwarzbraun. — c. Lignum santalinum: unten schmutzig rot, dann kräftig lichtrot (beide kurz), farblos (lang), bräunlich etc. (Die Streifenbilder von allen oben erwähnten Verfälschungsmitteln sind in zwei Tabellen niedergelegt.) — Kurzes Schütteln (5—10 Sekunden) einer Safranlsg. (10 ccm, 1‰ig) mit Tierkohle (1 g) giebt nach raschem Filtrieren durch ein Doppelfilter bei Safran und sämtlichen vegetabilischen Zusätzen ein farbloses Filtrat, während bei Fälschung mit Anilinfarben das Filtrat meistens gefärbt erscheint. — Die Resultate der Unters. von 60 amtlich bei Verkäufern erhobenen Safranmustern sind in einer Tabelle (V) angeführt. — (Ar. **230**. 353—83. 23/8. [23/6.] Lugano. (Tessin.) Hygien. Kantonal. Lab.) WACHTER.

Agrikulturchemie.

De Vogüé, *Fixierung von ammoniakalischem Stickstoff durch Stroh.* Die Gasässer von Cosne enthalten 13 mg Ammoniak pro Liter, von denen 9 mg mit CO_2 . 4 mg mit Schwefel, Cyan und anderen Substanzen verbunden sind. Mit diesem Gaswasser werden trockne Wiesen bewässert, pro Hektar 25 cbm, wobei ein sehr guter Erfolg bewirkt wird. Um den Stickstoff der Wässer aufzuspeichern, wurde aus 500 kg Stroh ein Haufen gebildet u. mit 9000 l des ammoniakalischen W. getränkt. Anfangs trat lebhafte Oxydation mit starker Temperaturerhöhung und Entwickelung von CO_2 und Wasserdämpfen ein. Die Fl., die aus dem Haufen ablief und jeden Tag zurückgegossen wurde, war schwarz gefärbt und gab mit Säuren einen schwarzen humusäureartigen Nd. Nach Verlauf von 13 Tagen nahm die Intensität der Rk. ab, u. nach $4^1/_2$ Monaten, wo der Vers. beendigt wurde, wog der Haufen noch 4200 kg u. sah wie halb verrotteter Mist aus. Er wurde auf ein Versuchsfeld gebracht. In 100 g des frischen Düngers waren nach SCHLÖSING's Analyse 67,16 mg Ammoniak, die beim Trocknen in der Kälte entweichen, 129,72 mg Ammoniak in fester Verb. und 83,31 mg organischer Stickstoff. Die Resultate wurden am 33. Tage nach dem Ansetzen des Haufens erhalten. Am Ende der Operation berechnete man, daſs nur die Hälfte des anfänglichen Stickstoffs fixiert worden war, indes ist es ja möglich, diese Verluste zu beschränken. (Cr. **115**. 25—26, [4/7.*].) SACHSSE.

H. Otto, *Die Löslichkeit der Phosphorsäure des Knochenmehls.* Früheren Feststellungen entgegen hat WAGNER angegeben, daſs die Phosphorsäure des Knochenmehls fast gar keine Wirksamkeit als Düngemittel besitze. Der Vf. nimmt an, daſs WAGNER kein gutes Material zur Verfügung gehabt habe. Das reine, aus entfetteten Knochen dargestellte Knochenmehl enthält $4^3/_4$—5% Stickstoff, 21—23% P_2O_5 und selten über 2% Fett. Nach Verss., die der Vf. anstellte, sind etwa 40% der Gesamtphosphorsäure des Knochenmehls in schwachsaurer Ammoniumnitratlsg. l., und es sei wahrscheinlich, daſs bei der im Boden eintretenden Verwesung des Leims Produkte gebildet werden, die die Löslichkeit der Phosphorsäure erhöhen. Man müsse deshalb annehmen, daſs gute Knochenmehle einen bedeutenden Düngewert besitzen. (ChZ. **16**. 1128. 6/8.) BODLÄNDER.

Julius Stoklasa, *Ersatz von Chilesalpeter durch Ammoniumsulfat.* Vf. wurde zu dieser Unters. durch die geringe Verwendung des Sulfats in der Zuckerrübenkultur veranlaſst. Der Boden bestand aus Gneiſs- und Granitanschwemmungen, denen Sandsteindetritus beigemengt war. Eine 10 Jahre lang durchgeführte Düngung mit Teichschlamm hatte die Beschaffenheit des Bodens günstig beeinfluſst. In der ersten Hälfte des Monats Juni zeigte sich schon ein Unterschied in der Entwickelung der Zuckerrübe. Auf den Parzellen, die nur das Sulfat erhielten, entwickelte sich die Rübe weniger, am üppigsten dagegen auf jenen Parzellen, die mit Ammoniumnitrat und Na-Nitrat gedüngt waren. Auf den Parzellen, die neben Ammoniumsulfat Kalk erhielten, waren die Blätter am besten ausgewachsen, und gaben unter Mikroskop mit Diphenylamin starke Rk. auf Salpetersäure. Der Nitrifikationsprozeſs war also im Juni schon im vollen Gange. Die gröſste Menge der Nitrate findet sich schon im Juni und Juli vor, und zwar bei einer Entwickelung der Rübenwurzel zwischen 10 und 80 g. Die gröſste Steigerung des Nährstoffbedürfnisses findet man auch in dieser Wachstumsperiode. Die Verss. beweisen, daſs das Sulfat in Boden, der nicht genug Kalk enthält, wenig geeignet ist. Der Chilesalpeter giebt neben Phosphorsäure den gröſsten Ertrag und die beste Qualität der Zuckerrübe. Das Ammoniumsulfat hat aber unter Mitwirkung des kohlensauren Kalks in dem Lehm- und lehmigen

Sandboden dieselbe Wirkung auf die Produktion der Zuckerrübe wie der Chilesalpeter. (ÖU. **21**. 426—33.) SACHSSE.

Otto Pitsch, *Anbauversuche mit Runkelrüben.* Die angebauten Varietäten waren Jaune globe à petites feuilles, Golden Tankard, Futterzuckerrübe, Jaune ovoide des Barres, KNAUER's Imperial. Der Wertunterschied dieser Varietäten ist nicht grofs. Obenan steht Jaune ovoide des Barres, worauf KNAUER's Imperial, dann Golden Tankart und schliefslich die Futterzuckerrübe folgen. Bringt man bei der Feststellung des Wertes der Rübenernten das Laub mit in Rechnung, so wird der Erntewert der Zuckerrüben, denjenigen von Jaune ovoide des Barres wenigstens erreichen. Für längere Aufbewahrung sind Golden Tankart und Jaune ovoide des Barres ausgezeichnete Varietäten; es ist sehr wahrscheinlich, dafs die zuckerreicheren Rüben schneller im Werte zurückgehen, wenigstens bei der gewöhnlichen Aufbewahrungsweise. (LVSt. **40**. 471—79. 8/7.) SACHSSE.

O. Kellner, *Düngungsversuche mit Paddyreis.* Die Unters., durch die ältere Verss. fortgesetzt werden, hatte den Zweck, die Erschöpfung des Bodens an Nährstoffen zu ermitteln, sowie die Nachwirkung einzelner Düngemittel festzustellen. (Imperial University. College of Agrikulture Bull. Nr. II. 1—27. Komaba. Japan.) SACHSSE.

Curtis u. **Carson**, *Die Wirkung des Baumwollsamenmehles auf die Rahmbildung der Milch.* Von dem längere Zeit milchgebenden Kühen gewonnene Milch rahmt in der gewöhnlichen Sommertemperatur leichter auf, sobald dem Futter Baumwollsamen zugesetzt wird. Es verblieben bei den Versuchen nur noch 18,4% des Butterfettes in der Magermilch, gegen 30,9% in den Fällen, wo Baumwollsamen gefüttert wurde. Bei frisch milchenden Kühen blieben noch 11,3% des Fettes in der ohne Magermilch (bei 21° Aufrahmungstemperatur) gegen 14,9% in der Milch, welche Baumwollsamenfutter erhalten wurde. Bei der Anwendung des Separators war kein Unterschied in der Entrahmung der Milch alt- und frischmelkender Kühe vorhanden. (D. Landw. **27**. 629; ChZ. 1892. 7. Rep. 2; VNa. **7**. 7.) PROSKAUER.

H. Weiske, *Die Verdaulichkeit des Futters.* Manche Futtermittel enthalten bisweilen gröfsere Mengen freier organischer Säuren und können dadurch ungünstig auf den Gesundheitszustand der Tiere einwirken. Zur Begegnung dieses Übelstandes wird gewöhnlich Zusatz von Schlemmkreide empfohlen, die ihrerseits bei gröfserem Überschufs durch Neutralisieren des sauren Magensaftes die Verdauung hemmen kann. Zur Prüfung dieser Verhältnisse wurden vom Vf. einige Verss. mit Kaninchen angestellt, die teils mit Heu, teils mit Hafer ohne oder mit Zusatz von kohlensaurem Kalk gefüttert wurden. Bei der Heufütterung trat infolge starker $CaCO_3$-Beigabe wohl eine Verdauungsdepression der N-haltigen Bestandteile ein, wogegen sich bei Haferfütterung eine solche gar nicht oder doch nur in sehr geringem Grade bemerkbar machte. Eine Erklärung hierfür bietet die Verschiedenheit der beiden Futtermittel, von denen das Wiesenheu ein für die Kaninchen durchaus normales Futter mit alkal. reagierender Asche ist, während der Hafer als ausschliefsliches Futter für Kaninchen sich nicht eignet und eine sauer reagierende Asche hat. Die Rohfaser scheint infolge der $CaCO_3$-Beigabe zum Hafer in geringerem Grade zur Verdauung gekommen zu sein. Schliefslich haben diese Haferfütterungsversuche noch das beachtenswerte Resultat ergeben, dafs bei allen vier Versuchstieren von den N-haltigen Bestandteilen der Fäces ungefähr der dritte Teil durch W. u. etwa die Hälfte durch sauren Magensaft in Lsg. gebracht werden kann, wogegen in den Heufäces geringere Mengen von in W., bez. in saurem Magensaft l. N-haltige Bestandteile vorhanden waren. Unter Berücksichtigung dieser in den Haferfäces enthaltenen verdaulichen N-haltigen Bestandteile berechnen sich die Verdauungskoeffizienten für Rohprotein zu 84,39% im Durchschnitt bei den beiden ohne $CaCO_3$-Beigabe gefütterten Kanin-

chen und zu 83,35% bei den zwei mit $CaCO_3$-Beigabe gefütterten Kaninchen. Künstliche Verdauungsversuche mit demselben Hafer hatten 88,43% ergeben.

Trotzdem trägt Vf. Bedenken, diese Verdauungskoeffizienten als maßgebend anzusehen. Verschiedene Gründe sprechen vielmehr dafür, daß das Eiweiß in dieser Höhe thatsächlich nicht verdaut worden ist. Augenscheinlich enthielten nämlich diese bei ausschließlicher Haferfütterung entleerten Fäces noch unverdaute Eiweißstoffe, die im Verdauungsapparate des Kaninchens nicht gelöst worden waren, aber bei geeigneter Fütterungsweise sehr wohl hätten gelöst werden können. Dafür spricht auch der Umstand, daß Kaninchen, denen man ihre Fäces im Stalle liegen ließ, wiederholt diese auffraßen, was nicht geschehen wäre, wenn nicht verwertbare Stoffe darin enthalten gewesen wären. Ähnliche Verhältnisse wie bei den vorstehenden Fütterungsversuchen mit Kaninchen, ergaben auch Haferfütterungsversuche mit einem Wiederkäuer (Hammel). Der Verdauungkoeffizient für Rohproteïn wurde hier zu 62,98% gefunden. Berücksichtigt man aber auch hier wieder die in saurem Magensafte l. N-haltigen Bestandteile der Fäces und bringt sie in Abzug, so berechnet sich der Verdauungskoeffizient für das Proteïn bei ausschließlicher Haferfütterung zu 79,88%. Durch künstliche Verdauungsversuche hatte man gefunden, daß von dem Proteïn des Hafers 84% verdaut werden. Da jedoch auch in diesen Fäces offenbar noch unverdaute aber unter günstigen Umständen verdaubare Eiweißstoffe vorhanden waren, so muß hier wohl ebenfalls angenommen werden, daß der korrigierte Verdauungskoeffizient etwas zu hoch ist, trotzdem er die Größe des auf künstlichem Wege ermittelten noch nicht einmal erreicht. Es dürfte daher kaum zu bezweifeln sein, daß je nach der verschiedenen Fütterungsweise und Tierart, ja selbst je nach der verschiedenen Individualität in den Darmexkrementen neben den N-haltigen Stoffwechselprodukten auch noch unverdaute Eiweißstoffe in wechselnden Mengen vorkommen, die bei künstlicher Verdauung in Lsg. übergeführt werden. Die künstlichen Verdauungsversuche, die immer das Maximum der Verdaulichkeit angeben, haben daher nur bedingten Wert. Sie können dort befriedigende und mit der Tierfütterung übereinstimmende Resultate liefern, wo die Futtermischung rationell, sowie das Verdauungs- und Resorptionsvermögen der Tiere ganz normal ist. Treffen diese Bedingungen jedoch nicht zu, und dies wird in der Praxis gewiß nicht selten der Fall sein, so erhält man durch den künstlichen Verdauungsversuch zu hohe Resultate. (LJa. **21**. 791—807. Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Rammelsberg, *Über die Leucit-Nephelingruppe.* Der Vf. teilt die Gruppe in zwei Reihen und bemüht sich, zu zeigen, daß die erste derselben, die Leucitreihe, aus lauter tesseralen (auch Leucit? *D. Ref.*) normalen Silikaten, die andere, die Nephelinreihe, aus Halbsilikaten besteht, bald hexagonal, bald tesseral krystallisierend. Des näheren werden die Spezies, wie folgt, charakterisiert:

1. *Polucit*, $2\begin{Bmatrix} H_2SiO_3 \\ Ca_2SiO_3 \\ Al_2Si_2O_9 \end{Bmatrix}$. — 2. *Leucit*, $\begin{matrix} K_2SiO_3 \\ Al_2Si_2O_9 \end{matrix}$. — 3. *Facelith*, $\begin{matrix} K_4SiO_4 \\ Al_4Si_3O_{12} \end{matrix}$. — 4. *Eukryptit*, $\begin{matrix} Li_4SiO_4 \\ Al_4Si_3O_{12} \end{matrix}$. — 5. Das von DOELTER künstlich hergestellte hexagonale Silikat $\begin{matrix} Na_4SiO_4 \\ Al_4Si_3O_{12} \end{matrix}$; dasselbe tritt in den folgenden Spezies als Beimischung auf, soll daher mit D abkürzend bezeichnet werden. — 6. *Nephelin* = 6 D + $K_2Al_4Si_4O_{12}$ (d. i. Leucit). — 7. *Cancrinit* und *Davyn* sind Verbb. von Halbsilikaten und Carbonaten, für welche sich unter Zurechnung von C zu Si die allgemeine Formel: $\begin{matrix} 2\,x\,R'_4SiO_4 \\ y\,Ca_2SiO_4 \\ x Al_4Si_3O_{12} \end{matrix}$

aufstellen läfst. — 8. Für *Sodalith* mufs vorläufig die doppelte Formel NaCl + 2D (Vesuv, Ditro, Brevik etc.) und 2NaCl + 3D (Grönland, Baikalsee etc.) angenommen werden. — 9. *Hauyn* = $m(Na_2SO_4 + 2D) + n(CaSO_4 + 2CaAl_2Si_2O_8)$. — 10. *Nosean* = $Na_2SO_4 + 2D$, auf welche Formel der farblose vom Laacher See am besten stimmt. — 11. *Mikrosommit;* rechnet man auch hier den C der CO_2 zum Si, so ist das Mineral eine Mischung von $4R^1Cl + R^1_2SO_4 + 6D$ mit der entsprechenden Calciumverb. $2CaCl_2 + CaSO_4 + 6CaAl_2Si_2O_8$. — 12. *Lasurstein;* nimmt man für das künstliche Ultramarin die Formel $Na_2S_2 + 2D$ an und zieht die entsprechenden Werte von denjenigen der Lasursteinanalysen ab, so bleibt ein Hauyn von der Zus. $NaCl + 5Na_2SO_4 + 8D$ übrig. — 13. *Skolopsid* und *Ittnerit* sind Zersetzungsprodd. des Hauyn und Nosean. (MBerl. 1892. 279—97. 11/6. [2/6.] Berlin.) NIES.

R. H. Solly, *Mineralien von den Apatitgängen zu Noerestad bei Risoer an der Südostküste von Norwegen. Mit einer Notiz über ihr Vorkommen von A. L. Collins.* 1. *Apatit* bildet meist stark zersetzte, und infolge dessen nur auf den Prismenflächen noch glänzende, oft sehr verzerrte Krystalle einfachster Kombination. 2. *Rutil* in meist einfachen, seltener nach (011) verzwillingten Formen. 3. *Zirkon*, Krystalle mitunter gebogen, im übrigen denen aus dem norwegischen Zirkonsyenit durchaus ähnlich. 4. *Skapolith*, in zwei Typen, einmal grofse (1—30 cm) Krystalle, dem Nuttalith von Arendal ähnlich, das andere Mal kleine, dem Mejonit des Monte Somma verwandt. 5. *Hornblende* und *Augit;* die 0,5—2 cm grofsen Prismen, die die Winkel des Augits besitzen, erwiesen sich als ein Haufwerk kleiner Hornblendekrystalle, ohne dafs die gewöhnlichen Begleiter der Uralitisierung (Magneteisen und Titaneisen) vorhanden wären; begleitet werden die Krystalle von schwarzer Hornblende. 6. *Sphen*, in bis 12 zu 5 cm grofsen Krystallen, stets verzwillingt mit einer sehr deutlich entwickelten Absonderungsfläche, deren Messung bald mehr auf (145), bald mehr auf (134) hinwies; D. 3,6.

In der begleitenden Notiz giebt COLLINS einen Katalog der 16 von den Gängen bekannten Mineralien und macht auf das fast ausnahmlose Fehlen des Quarzes aufmerksam, der nur auf einem Gange von Vaereland zugleich mit Rutil gefunden wurde. Die meist dünnen Apatitadern sind an einen stark zersetzten Gabbro gebunden, der einen oft granatführenden Gneifs gangförmig durchsetzt. (MMag. **10**. 1—7. 1/9. [10/11. 91.*] London.) NIES.

J. H. Collins, *Über den Pinit von Breage in Cornwall.* Das analysierte Mineral entstammt den unter dem Namen „*Elvans*" bekannten Feldspatporphyrgängen Westcornwalls und bildet deutlich hexagonale flächenreiche Formen. Der hohe Kaligehalt, den die Analyse ergiebt, bestimmt den Vf., entgegen der landesläufigen Meinung, die den Pinit auf Cordierit (Iolith) als Muttermineral bezieht, die Vermutung auszusprechen, dafs es vielmehr Pseudomorphosen nach *Nephelin* seien. Die Analyse ergab aufser Spuren von MnO und Na_2O:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 FeO	CaO	MgO	K_2O	H_2O [1])	H_2O [2])
45,90	38,80	0,50	0,24	0,16	8,09	5,00	0,20.

[1] Glühverlust. — [2] An der Luft. — Summe = 98,89; D. 2,8.

(MMag. **10**. 8—9. 1/9. [10/11. 91.*] London.) NIES.

H. A. Miers und **G. T. Prior**, *Danalith von Redruth, Cornwall.* Bis 5 cm grofse tetraedrische Krystalle wurden zuerst für Pseudomorphosen nach Fahlerz gehalten, sind aber stark verunreinigter Danalith, der in einzelnen Hohlräumen in rötlich braunen Tetraedern von vollkommener Regelmäfsigkeit auftritt. Aus dem Umstand, dafs auch gelbliche Tetraeder vorkommen, schliefsen die Vff. auf ein gemeinschaftliches Vorkommen von Danalith und Helvin, wofür auch die Resultate der

Analyse (Nr. 1) sprechen, die aber mehr auf die Formel $RS.7RO.3SiO_2$, als auf die bisher angenommene $RS.6RO.3SiO_2$ hinweisen. Das Material wurde unter Anwendung von Methylenjodid (D. 3,3) von Verunreinigungen befreit. Zur Kontrolle kam auch das Schwarzenberger Vorkommen zur wiederholten Unters. (Nr. 2a). Unter Nr. 2b ist der Gehalt an CaO abgezogen, da selbst bei Anwendung von Methylenjodid noch Beimengungen von Flufsspat in das Analysenmaterial gekommen waren:

	SiO_2	FeO	MnO	ZnO	BeO	Al_2O_3	CaO	S	Summe	D.
1.	29,48	37,53	11,53	4,87	14,17	—	Spur	5,04	102,62	3,350
2a.	31,85	4,26	42,47	—	14,25	0,74	3,16	4,81	101,54	3,202
2b.	33,33	4,45	44,43	—	14,92	0,77	—	5,03	102,93	—

(MMag. **10**. 10—14. 1/9. [10/11. 91.] London.) NIES.

H. F. Collins, *Notizen über Mineralien von Torreon im Staate Chihuahua, Mexiko.* 1. *Aurichalcit.* Das Mineral kommt in grünlichblauen bis himmelblauen Überzügen, bisweilen auch in haarförmigen Krystallen auf stark zersetztem Kupferkies vor u. ergab bei der chemischen Unters.:

CO_2	CuO	ZnO	CaO	SO_3	H_2O	Summe
16,22	19,91	54,77	0,46	Spur	8,50	99,86.

2. *Über einen eigentümlich zersetzten Kupferkies.* Das Muttermaterial zahlreicher Kupferverbb. (Kupferglanz, Malachit, Kupferlasur, Chrysokolla etc.), die an der genannten Lokalität vorkommen, ist offenbar ein Kupferkies, von dem fast nur noch Spuren unzersetzt sind, während die Zersetzungsprodukte oft die Kupferkiesformen noch erkennen lassen. Da, wie die Analyse zeigt, die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte der Schwefelmetalle, die Sulfate, vollständig fehlen, so nimmt der Vf. an, die Zers. sei in einer dem atmosphärischen Sauerstoff nicht mehr zugänglichen Tiefe durch h. W., das Kohlensäure und Calciumdicarbonat gelöst enthielt, erfolgt, den Formeln

$$2CuFeS_2 + 5H_2O = CuO + Fe_2O_3 + 4H_2S + H_2 \text{ und}$$
$$2CuFeS_2 + CO_2 + 6H_2O = CuCO_3.CuH_2O_2 + Fe_2O_3 + 4H_2S + H_2$$

entsprechend. Der mitvorkommende Kupferglanz wird als tertiäres Produkt, gebildet nach der Formel $2CuO + H_2S + H_2 = Cu_2S + 2H_2O$, gedeutet. Die Analyse einer sehr stark zersetzten Partie des Kupferkieses ergab:

CuO	Fe_2O_3	ZnO	CaO	CO_2	S	H_2O	SiO_2[1]	Summe
33,34	41,97	1,26	0,81	6,86	1,53	8,22	5,52	99,51.

[1] Bergart.

(MMag. **10**. 15—19. 1/9. [10/11. 91.*] London.) NIES.

F. Rutley, *Notiz über Manganitkrystalle von Harzgerode. Mit einer Fig.* Der Vf. bildet einen lang prismatischen Krystall ab und erläutert dessen Zus. aus einer grofsen Anzahl parallel gestellter Subindividuen. (MMag. **10**. 20—21. 1/9. [10/11. 91.*] London.) NIES.

J. St. Thomson, *Analyse eines Aragonits von Shetland.* In einem serpentinisierten Olivinfels, der reich an Chromeisen und Picotit ist, tritt der Aragonit in Hohlräumen von Adern auf, teils in bis 5 cm grofsen Krystallen, teils in kleinen, die einem Zeolith sehr ähneln. Letztere kamen zur Analyse Sie enthielten 98,77% $CaCO_3$, 0,50% MgO und 0,76% H_2O (Summe = 100,03; D. 2,876). (MMag. **10**. 22—23. 1/9. [10/11. 91.*] London.) NIES.

H. A. Miers, *Über Auripigment.* Zu Kontrollmessungen wurden die Krystalle von Tajowa bei Neusohl, Ungarn, benutzt, aber nicht die gröfseren, deren unvollkommene Beschaffenheit wohl die unter sich so stark abweichenden Angaben über

die krystallographischen Elemente der Spezies veranlafst hat, sondern mikroskopisch kleine, die bei dem Auflösen des tragenden Kalkmergels in Salzsäure erhalten wurde. Die optische Unters. ergab unzweifelhaft ein rhombisches System mit dem Säulenwinkel = 79° 27′ und einem Winkel der optischen Axen für Na-Licht = 70° 24′. (MMag. **10**. 24—25. 1/9. [26/1.*] London.) NIES.

St. J. Thugutt, *Mineralchemische Studien.* Um die Rolle aufzuklären, welche die nicht aus Silikaten bestehenden Natronsalze in den Mineralien der Sodalithgruppe spielen, wurde eine grofse Anzahl verschiedener Natronsalze mit dem Silikat $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ kombiniert. Die Ausführung der Synthesen geschah durch Erwärmung von Kaolin mit einer ges. Lsg. der verschiedenen Salze in Natronlauge auf 200°. Alle Salze mit dem Kern $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ bezeichnet der Vf. als *Sodalithe* und unterscheidet sie durch vorangesetzte Bezeichnung des addierten Salzes. Der Ausgangspunkt der Sodalithreihe, das *Natronnephelinhydrat*, hat die Zus. $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 5H_2O$ und wird durch Erwärmung von Kaolin mit Natronlauge in rhombischen Kryställchen erhalten. *Chloridsodalith* der Zus. $3(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 2NaCl$ bildete sich in Globuliten bei Erwärmung von Kaolin in einer Lsg. von NaOH u. NaCl. Beim Eintragen des entwässerten Natronnephelinhydrats in geschmolzenes NaCl und Auswaschen mit W. wurde ein Chloridsodalith der Formel $2(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + NaCl$ erhalten.

Auf nassem Wege wurden ferner dargestellt:

Bromidsodalith, $6(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 3NaBr + H_2O$, amorph,
Jodidsodalith, $2(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + NaJ + H_2O$, amorph,
Chloratsodalith, $6(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 4NaClO_3 + H_2O$, globulistisch,
Mesobromatsodalith, $6(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + NaBrO_3.Na_2O + 4H_2O$, ?
Dimesojodatsodalith, $10(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 2Na_2O.J_2O_5 + 10H_2O$, ?
Perchloratsodalith, $3(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 2NaClO_4 + H_2O$, ?
Sulfitsodalith, $3(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2SO_3 + 4H_2O$, globulitisch,
Selenitsodalith, $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 4Na_2SeO_3 + 5H_2O$, globulitisch.
Sulfatsodalith, Zusammensetzung nicht konstant, amorph,
Chromatsodalith, $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2CrO_4 + 5H_2O$, amorph,
Selenatsodalith, $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2SeO_4 + 4H_2O$, feine Nadeln,
Molybdatsodalith, $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2MoO_4 + 7H_2O$, amorph,
Wolframiatsodalith, $8(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2WO_4 + 13H_2O$, amorph,
Arsenitsodalith, $6(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 2Na_2O.As_2O_3 + 6H_2O$, globulitisch,
Nitratsodalith, $6(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 4NaNO_3 + 3H_2O$, amorph,
Phosphatsodalith, $6(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2PO_4 + 9H_2O$, amorph,
Phosphatsodalith, $6(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 2Na_2HPO_4 + 7H_2O$, amorph,
Vanadiatsodalith, $6(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_4V_2O_7 + 7H_2O$, amorph,
Arseniatsodalith, $6(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_3AsO_4 + 10H_2O$, globulitisch,
Arseniatsodalith, $6(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_3AsO_4 + 7H_2O$, doppelbr. Nadeln,
Hyposulfitsodalith, $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$, Kugeln,
Formiatsodalith, $3(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 2HCO_2Na + H_2O$, Globulite,
Acetatsodalith, $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 2CH_3CO_2Na + H_2O$, Globulite,
Oxalatsodalith, $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2C_2O_4 + 6H_2O$, Globulite.

Blaues Ultramarin auf nassem Wege durch Erhitzen von Natriumdisulfid mit Kaolin und Natronlauge darzustellen, gelang nicht. Ein Fluoridsodalith bildet sich auf nassem Wege nicht. (ZAnorg. **2**. 64—107; Dorpat. Mineralog. Inst. 3/9.) BODL.

Neues Kalisalzlager *im Fürsentum Schwarzburg-Sondershausen.* Die Firma H. L. BRÜGMAN (Brünningshausen bei Dortmund) ist bei ihren Bohrungen bei 463 m Tiefe auf Steinsalz u. bei 624 m auf ein über 16 m starkes Kalilager gestofsen. Zwischen

dem Staat und der obigen Firma ist behufs Ausbeutung ein Vertrag geschlossen worden, dessen Bedingungen mitgeteilt werden. (ChZ. **16**. 1198. 17/8.) PROSKAUER.

Carl Ochsenius, *Zur Entstehung des Erdöls.* In Fortführung seiner früheren Bemerkungen (**91**. II. 363) hebt der Vf. hervor, daſs derselbe Antagonismus, der zwischen den Kohlenflötzen als Süſswasserformationen u. den Steinsalzlagern besteht, auch zwischen Kohlenflötzen und Erdölvorkommen auftreten muſs, wenn letztere eine Folge von Steinsalzabsätzen sind. In der That ist der Abstand zwischen Kohlen u. Erdöl oft konstatiert, und nur vereinzelt treten scheinbare Ausnahmen auf, wo eine ozeanische Uferpartie zwar regenarm genug war, um salinische Ndd. hinter Barren aufkommen zu lassen, eine benachbarte Strandlagune aber zugleich aus einem bewaldeten und beregneten Hinterlandshöhengebiet rinnendes Gewässer mit Kohlenmaterial erhielt. Solche Vorkommen von Kohle und Petroleum sind sowohl die von Zorritos bei Tumbez in Peru (vgl. WEINSTEIN, **92**. II. 129), als auch die von Pechelbronn im Elsaſs. In beiden Erdölvorkommen ist die Begleitung von Mutterlaugensalzen nachgewiesen, und ein Erguſs dieser, verbunden mit einer Schlammdecke, sind nötig, um das groſse Sterben und bei Abschluſs der Luft und des Seewassers die Verwesung der Kadaver hervorzurufen, die für die Erdölbildung nötig sind. Im offenen Meere würde eine Erdölbildung nicht stattfinden, und ist auch im schwarzen Meere, dessen Tiefen wegen des Salzreichtums nicht belebt sind, nicht beobachtet worden. (ChZ. **16**. 1180—82. 13/8.) BODLÄNDER.

C. Rüger, *Die Kaiser Friedrich-Quelle in Offenbach, ihre physiologische und therapeutische Bedeutung und genaue quantitative Analyse ihrer Bestandteile.* Die im Jahre 1888 in einer Tiefe von 249 m erbohrte artesische Quelle liefert in der Stunde 60 hl W. von 15,32° R. u. enthält in 1000 ccm auf wasserfreie Salze berechnet:

CO_3Na_2	CO_3Li_2	$CO_3(NH_4)_2$	CO_3Ca	CO_3Mg	CO_3Fe	SO_4Na_2
1,909 462	0,013 759	0,004 400	0,010 441	0,012 939	0,000 607	0,425 106

SO_4K_2	NaCl	NaBr	NaJ	Na_2HPO_4	$NaNO_3$	SiO_2
0,034 565	1,211 887	0,001 341	0,000 157	0,000 247	0,015 302	0,022 919

freie CO_2	gebundene CO_2	gebunden als Carbonate	gebunden als Dicarbonate
0,110 000	1,476 939	0,663 164	0,813 774

Von der Bestimmung der einzelnen Bestandteile u. von der Berechnung werden alle Einzelheiten mitgeteilt. Die Quelle ist von den bekannten Mineralquellen am reichsten an Lithiumdicarbonat; das W. bringt Linderungen bei Gichtanfällen, rheumatischen Leiden und Nierenkrankheiten. (ChZ. **16**. 1124—26. 6/8.) BODLÄNDER.

J. Ch. Esner, *Analyse des Eisenwassers „de Roufaque" auf dem Territorium von Collioure (Westpyrenäen).* Das W. enthält pro Liter:

Freie Schwefelsäure, H_2SO_4	0,0170
Ferrosulfat, $FeSO_4.7H_2O$	0,5174
Magnesiumsulfat, $MgSO_4.7H_2O$	0,3114
Calciumsulfat, $Ca.SO_4.2H_2O$	0,4300
Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ . . .	0,1577
Chlormagnesium, $MgCl_2.6H_2O$	0,0506
Kieselsäure, SiO_2	0,0385

Beim Stehen an der Luft setzt das W. einen gelben Nd. ab, der aus basischen Ferrosulfaten besteht, beim Kochen oder beim Verdampfen auf dem Wasserbade bildet sich derselbe Nd., der aber nur einen Teil des im W. enthaltenen Eisens enthält. Die absoluten Mengen der im W. enthaltenen Bestandteile schwanken etwas, was augenscheinlich mit gröſserer oder geringerer Häufigkeit des Regens im Zusammenhange steht. (BPar. [3.] **7**. 480—83. 20/7.) SACHSSE.

Technische Chemie.

A. Vivien, *Die Kalkseife und die Explosionen der Dampfkessel.* Seit vielen Jahren hat man gelehrt, dafs die Speisung der Dampfkessel mit kalkhaltigem W. u. mit Kondensationswässern die Bildung eines Absatzes von kalkhaltiger Seife bewirken müsse, und dafs diese die Ursache für Explosionen sei. Fettige Substanzen, die mechanisch aus der Maschine mit fortgerissen werden, finden sich in den Kondensationswässern und reagieren nach der landläufigen Erklärung auf den Kalk der Carbonate, um fette, seifige Verbb. zu geben. Nichts ist indes weniger bewiesen, als die Bildung solcher Seife. Vf. hat viele solcher Kesselabsätze, die man als Kalkseife ansah, untersucht u. hat in vielen gar keine Fettsubstanz, in anderen nur sehr wenig davon gefunden. (Cr. **115**. 318—20. 8/8.*].) SACHSSE.

Fritz Lüty, *Betriebsresultate bei Konzentration von Schwefelsäure in Glasretorten.* In Deutschland und Frankreich geschieht die Konzentration der H_2SO_4 auf 66° Bé. fast nur in Pt-Gefäfsen, während in England neuerdings viel häufiger als früher gläserne Konzentrationsgefäfse angewendet werden. Für die Konzentration unreiner Säuren, z. B. Abfallsäuren der Dynamitfabriken, sind in neuerer Zeit vielfach auch gufseiserne Gefäfse im Gebrauche. — In der Mühlheimer chem. Fabrik sind seit 1885 Glasretorten anstatt der Pt-Gefäfse nach FAURE und KESSLER zur Anwendung gekommen. Die Betriebskosten waren sehr hohe infolge des enormen Kohlenverbrauchs und der Verluste durch Zerspringen der Glasretorten und der Korrosion derselben durch die h. Säure. Vf. hält dennoch die Verwendung der Glasgefäfse für rentabel, wenn man von dem bisherigen diskontinuierlichen System der Konzentration abginge und zu dem kontinuierlichen System vorschritte, bei dem die Heizung durch Bunsenbrenner bewirkt wird. Bei diesem System sind vier Retorten zu einem System verb., und zwei solcher Systeme arbeiten in einem gemeinsamen Feuerkanal. Die Retorten eines Systems stehen treppenförmig übereinander, haben seitliche Ausflufsschnauzen und Einlauftrichter, so dafs die h. 60°-Säure zufliefst, die fertige 66°-Säure dagegen beständig aus der vierten Retorte abfliefst. Das lästige Füllen und Entleeren fällt hier fort, die Heizung ist gleichmäfsig, u. die Verluste durch Abkühlung sind gering. Die abgehenden Feuergase werden zum Konzentrieren der Kammersäure auf 60° verwertet. — Genaue Betriebsresultate über dieses rationellere Verf. stehen Vf. nicht zur Verfügung. (ZAng. 1892. 385—89.) HEFELMANN.

G. Lunge, *Über Konzentration von Schwefelsäure in Glasretorten.* Zu der Arbeit von LÜTY (s. vorst. Ref.) bemerkt Vf., dafs in der neuen Auflage seines „Handbuches der Sodaindustrie" eine genaue Zeichnung des kontinuierlichen Glaskonzentrationsapparates enthalten sei nebst den Betriebsresultaten. Die von LÜTY vermutete grofse Überlegenheit des kontinuierlichen über das intermittierende System gehe aus den Betriebsresultaten aufs deutlichste hervor. (ZAng. 1892. 419.) HEFELM.

Rud. Weber und **E. Sauer**, *Die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases.* In seiner letzten Mitteilung hatte WEBER (**92**. I. 103) ein sehr widerstandsfähiges Glas beschrieben, das an der Luft nicht beschlug, das aber infolge eines höheren Gehaltes an CaO und eines kleineren Gehaltes an Alkali gegenüber den stärker angreifbaren weicheren Glassorten vor allem die Nachteile zu grofser Strengflüssigkeit und Sprödigkeit darbot. Vff. haben nun auf Grund ihrer Verss. über die Widerstandsfähigkeit der Gläser eine Glassorte hergestellt, welche bei grofser Widerstandsfähigkeit genannte Fehler nicht aufweist, und lassen dieses Glas jetzt im Grofsen erzeugen. — Bei ihren Verss. über die Widerstandsfähigkeit bestimmten Vff. nicht allein die Alkaliabgabe, sondern auch den Totalsubstanzverlust beim Auskochen über der Flamme u. auf dem Wasserbade. Ein 100 ccm-Kolben (Glas Nr. 6) verlor.

über freier Flamme erhitzt, 6 mg, im Wasserbade dagegen nur 3 mg. Schlechtere Glassorten zeigten noch stärkere Differenzen. Die Angreifbarkeit des Glases wächst bekanntlich stark mit der Temperatur, und die Temperatur der von der Flamme bespülten Glasflächen ist erheblich höher, als wenn die Wärme von einem freikochenden Wasserbade auf das Glas und dessen Inhalt übertragen wird. — Des weiteren berichten Vff. über Verss. mit Gläsern, welche nicht zum analytischen Gebrauche bestimmt sind, und ihr Verhalten gegenüber alkal. Fll. in der Kälte. Die Angaben beziehen sich auf ein Grünglas (Nr. 11), ferner auf ein Glas von der Zus. der Fenstergläser (Nr. 12), sowie auf ein sehr strenflüssiges Verbrennungsrohr. Diese Gläser zeigten folgende Zus.

	Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13
SiO_2	61,78	71,22	79,82
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	6,00	1,50	0,40
CaO	16,05	15,00	6,50
MgO	4,00	—	—
K_2O	—	—	13,28
Na_2O	12,17	12,28	—
$SiO_2(+ Fe_2O_3 + Al_2O_3)$:	CaO(+ MgO)	:	$\begin{cases} K_2O \\ Na_2O \end{cases}$
	2,8 : 1 : 0,5	4,4 : 1 : 0,74	11,5 : 1 : 1,2

Verhältnis der Atomzahl SiO_2, zu CaO, zu Alkali.

Alle diese drei Glassorten wurden durch W. und Säuren nur in geringem Maſse angegriffen, insbesondere das Glas Nr. 13. Sd. Na_2CO_3-Lsg. wirkte weniger energisch auf das Grünglas Nr. 11, als auf die früher unters. 10 Glassorten, da das Grünglas als thonreiches Silikat sich den Keramartikeln nähert, die der Wirkung des Alkalis besser als gewöhnliches Kalkalkaliglas. — Zur Bestimmung der Einw. des Alkalis auf die Gläser 1—11 wurde erstens je ein 200 ccm-Kolben 2 Monate lang mit N-Kalilsg. stehen gelassen (Abnahme stufenweise von 23—6 mg) u. zweitens je ein 100 ccm Kolben 2 Monate lang gesättigter $Ba(OH)_2$-Lsg. ausgesetzt (Abnahme stufenweise von 14—4 mg). Die Angreifbarkeit der Gläser bei länger dauernder Rk. der ätzalkal. Lsgg. hält Schritt mit der kurzzeitigeren Einw. der sd. Fll. und ist um so stärker, je weiter sich die Glaszus. von der von Weber aufgestellten Norm entfernt. Absolut genommen, waren die Verluste erheblich kleiner bei langandauernder Rk. in der Kälte. Es zeigte sich wiederum die frühere Beobachtung bestätigt, daſs schon durch einen geringen Zuwachs von CaO u. eine Abminderung des Alkalis die Widerstandsfähigkeit des Glases vermehrt wird. — Wurde die Angriffsoberfläche der Gläser durch Pulvern vermehrt, und wurden gleiche Mengen der Pulver in Pt-Schalen während gleicher Zeit mit W. ausgekocht, so bezifferten sich die Verluste bei den Atomverhältnissen $SiO_2 : CaO : K_2(Na_2)O$ wie:

	11 : 1 : 2,6	9,6 : 1 : 3,2	9,5 : 1 : 2	8,8 : 1 : 1,5
auf:	6%	2,5%	1,1%	0,4%

Der Gehalt an SiO_2 in den gel. Substanzen betrug: 13, 15, 28,4 und 23,3%, war also wesentlich geringer bei den schlechteren, als den besseren Glasarten. Von wesentlichem Einfluſs auf diese Art der Prüfung ist der Feinheitsgrad des Pulvers. — Die Glassorte Nr. 10 erwies sich als die geeignetste für allgemeinen chemischen Gebrauch; für ganz spezielle Zwecke, z. B. Aufschlüsse nach Kjeldahl, empfiehlt sich das strengflüssigere Glas Nr. 13. — Verss. über die Einw. von W. u. Agenzien auf Gläser bei höheren Druck- und Temperaturverhältnissen sollen folgen. (B. **25**. 1814—19. 13/6. [Mai.] Berlin.) Hefelmann.

M. Lachaud und **Ch. Lepierre**, *Einwirkung des Ammonsulfats auf das Glas.* Schmelzendes $SO_4H.NH_4$ entzieht dem Glase hauptsächlich Kali und Natron; Kalk, Thonerde, Eisenoxyd u. Bleioxyd dagegen nur in untergeordneter Menge. Das Glas wird porzellanähnlich, weifs u. brüchig. Kali und Natron werden nicht unerheblich durch die Dämpfe des Ammonsulfat mitgerissen. Vf. konstatiert hierbei, dafs überhaupt beim Abrauchen von Alkalisulfaten mit $SO_4H.NH_4$ bemerkbare Gewichtsverluste stattfinden, was bei Anwendung von Schwefelsäure allein nicht der Fall ist. (BPar. [3.] **7**. 603—8. 20/8.) MUHLERT.

Ball und **Wingham**, *Versuche zwecks Trennung des Schwefels vom Roheisen durch Alkalien.* Vff. lassen auf geschm. Roheisen 8—50% KCN und andere Alkaliverbb. einwirken und erreichen damit, dafs die darin enthaltenen 0,46% S bis auf eine Spur von den alkal. Schlacken aufgenommen werden. Die Vff. versuchten, einen Teil des teuren KCN durch Na_2CO_3 zu ersetzen, ohne dadurch das Verf. zu einem technisch brauchbaren zu machen, da es auch dann noch viel zu teuer ist. Völlig mifslangen Verss., den S durch Hohofenschlacke oder CaO oder Na_2CO_3 aufnehmen zu lassen, während das Ziel durch Zusätze von 5—10% NaOH oder Na erreicht wurde. In Roheisen von 0,58% S minderten Vff. den S-Gehalt durch Schm. mit Na_2CO_3 auf 0,14% herab, durch nachträglichen Zusatz von Ferromangan auf 0,06%. — Der Ref. des St. weist mit Recht darauf hin, dafs es weit einfacher und billiger ist, den gesamten S nach dem bekannten HÖRDER-Verf. auf einmal durch Mn-haltiges Roheisen zu entfernen. Es gelingt nach diesem Verf. entgegen der Annahme der Vff. übrigens die Entschwefelung durch basische Ausfütterung des Raumes nicht leichter, als durch saure Ausfütterung; auch der SiO_2-Gehalt in der S- und Mn-reichen Schlacke ist Betriebserfahrungen zufolge ohne jeden Einfluſs. (St. **12**. 647—48. [Iron and Steel Inst. 5.*] London.) HEFELMANN.

Heinrich Höfer, *Neues Verfahren zur Herstellung von Stahl in beliebiger Qualität direkt aus dem vom Hochofen kommenden Roheisen.* Bei dem Bessemerverfahren kann ein ganz gleichmäfsiges Prod. nicht erzeugt werden, weil die einströmende Luft dem sie zunächst umgebenden Material mehr Kohlenstoff entzieht als dem übrigen, da sie beim weiteren Vordringen in das fl. Metall schon einen Teil ihres Sauerstoffs verloren hat. Auch beim Siemens-Martinverfahren ist die vollständige Durchdringung der verschiedenartigen Metallarten mechanisch nicht erreichbar. Um die Entkohlung gleichmäfsig zu gestalten, wird nach dem dem Vf. patentierten Verf. (DRP. 62 879 v. 16/9. 91.) das aus dem Hochofen kommende Roheisen über schwach geneigte Stufen geleitet, deren vordere Wände mit zahnartigen Öffnungen versehen sind. Das Metall stürzt in einem ganz auf die Breite der obersten Stufe ausgebreiteten Strome auf die nächste u. s. w., wobei es, da die Stufen zickzackförmig angeordnet sind, jedesmal seinen Lauf wendet und sich vollständig vermischt. Ihm entgegen ziehen die Heiz- und Reduktionsgase, durchdringen das herabfliefsende und aufgewühlte Metall vollständig und werden von der obersten Stufe, wo das flüssige Roheisen einströmt, nach einem Schornstein abgeführt. Es ist Vorsorge getroffen, dafs dem Metalle auf seinem Wege Zusätze beigegeben werden, oder dafs Gase anderer Mischung eingeblasen werden können. Durch das Verf. wird eine vollständige Homogenität des Prod. und grofse Ersparnis an Heizmaterial und Arbeitskosten erreicht, da auch ungeschulte Arbeiter den Ofen bedienen können. (BHZ. **51**. 317—18. Hagen i. W. 2/9.) BODLÄNDER.

Joh. Friedr. Schuster, *Magnesium und seine hauptsächlichste Verwendung.* Mg bringt man in Form von Platten, Würfeln, Stäben, Band, Draht oder Pulver in den Handel. Mg-Pulver, 3—5%, dient, mit Harz, Schellack und färbenden Salzen vermischt, zur Darst. der *Mg-Fackeln;* Mg-Pulver verspricht, im optischen Signalwesen eine hervorragende Rolle zu spielen, da das damit dargestellte *Blitzlicht* selbst

starken Nebel auf mehrere km durchdringt. Ebenfalls zu Beleuchtungszwecken, z. B. in der Momentphotographie, dienen Mg-Band u. Mg-Draht. — Mg wird neuerdings wegen seiner grofsen Verwandtschaft zum O dazu benutzt, Metalle, die Oxyde enthalten, von diesen zu befreien. So reduziert Mg das im Cu enthaltene Cu_2O u. entfernt die Spuren von S, As etc. Das mit Mg gereinigte Cu ist vollständig homogen und blasenfrei, so dafs es das beste Material für das feinste Messing liefert. Gleich günstige Erfolge liefert das Mg auch bei der Reinigung von *Cu-Legierungen*, z. B. von Neusilber, Messing etc., sowie von metallischem *Nickel*, das stets NiO u. Ni_2O_3 enthält. In der *Stahlindustrie* erfüllt das Mg den Zweck, die Schm. von S u. P zu reinigen und den C-Gehalt zu regeln. Es bildet sich voluminöses MgS und Mg_3P_2, die an der Decke der Schm. steigen und leicht entfernt werden können. — Neuerdings bedient man sich des Mg in der chemischen Technik mit besonderem Vorteil als *Entwässerungsmittel* für Öle (Anilinöl), Alkohole, Äther. In chem. Laboratorien und in der Galvanotechnik empfiehlt es sich wegen seiner grofsen Reinheit, Rk. Fähigkeit und elektromotorischen Kraft als Ersatz des Zn. (Ö. **40**. 334—35. Prag.)
HEFELMANN.

Plagge, *Feldflaschen und Kochgeschirre aus Aluminium*. Die Unterss. ergaben, dafs weder vom praktischen, noch ökonomischen Standpunkte aus wesentliche Bedenken gegen derartige Flaschen vorliegen, und dafs vom sanitären Standpunkte aus die Verwendung derselben ganz unbedenklich erscheint. Der Geschmack der Getränke wird, wenn die Flaschen sorgfältig gereinigt sind, nicht verändert. Einzelne Fll. trüben sich zwar bei längerer Aufbewahrung und rufen an den Flaschenwandungen Fleckenbildung hervor. So z. B. thut dies Cognac schon nach 24 Std., wobei er sich mehr und mehr entfärbt. Die Ursache hierfür ist der Gerbsäuregehalt des Cognacs. Kaffee bewirkt nur unerhebliche Fleckenbildung. Wenn W. in Al-Gefäfsen steht, so bilden sich weifse Flecken, die hauptsächlich Silikate sind. Es sind mehrere Hundert der in der Armee zu Transportverss. benutzte Feldflaschen genauer untersucht, und die grofse Mehrzahl derselben ist von tadelloser Beschaffenheit befunden worden. Im allgemeinen dürfte es zur Reinhaltung der Flaschen genügen, dieselben täglich nach dem Gebrauch mit W. auszuspülen und offen mit abwärts gekehrter Mündung bei Seite zu stellen. Von Zeit zu Zeit sind sie mit h. W. und Sand umzuschütteln. — Auch Kochverss. mit Fleisch und Gemüse wurden angestellt. Die Speisen waren stets wohlschmeckend und ohne jeden Beigeschmack. Bei längerem Kochen mit eisenhaltigem W. überzog sich die Innenwand des Gefäfses mit einer schwarzen Schicht, die beim fortgesetzten Kochen allmählich wieder verschwand. Diese Schicht bestand aus Schwefeleisen, das durch Umsetzung bezw. Reduktion der Fe-Verbb. mit dem Gips des W. bei Ggw. des Al entstanden zu sein scheint. Weitere Verss. über das Verhalten des Al zu Speisen führten zu dem Ergebnisse, dafs Al-Gefäfse zwar von den meisten Speisen und Getränken angegriffen werden, aber nur in geringem und bei fortgesetztem Gebrauche rasch abnehmendem Mafse, und dafs die in Betracht kommenden Al-Mengen pro Mann und Tag nur wenige mg betragen.

Schliefslich hat Vf. noch die SIEM'schen Angaben (Diss. Dorpat 1886; vgl. KOBERT **92**. II. 373) über die Gesundheitschädlichkeit des Al nachgeprüft. Aufserdem verzehrten zwei Menschen die im Laboratorium in den Al-Gefäfsen zubereiteten Speisen und Getränke, und trotzdem diese Versuche fast ein Jahr dauerten, sind keinerlei üble Folgen hervorgetreten. (D. Militärärztl. Z. 1892; ChZ. **16**. 1198 bis 1199; Lab. des Kgl. Friedr. Wilh.-Inst. Berlin.) PROSKAUER.

W. Ohlmüller und **R. Heise**, *Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Aluminiums zur Herstellung von Efs-, Trink- und Kochgeschirren*. Die Resultate ihrer Verss. fassen Vff. in folgenden Sätzen zusammen: Das Aluminium wird inner-

halb der für Eſs-, Trink- und Kochgeschirre im allgemeinen in Betracht kommenden Zeit durch saure und alkal. Fll. angegriffen, und zwar bei Zimmerwärme in verhältnismäſsig geringem Grade. Bei Siedehitze ist die Löslichkeit sehr verschieden und erreicht in manchen Fällen eine beträchtliche Gröſse. Die Angreifbarkeit der Geschirre wird mit der Zeit infolge von Veränderungen der Oberfläche des Metalls häufig geringer. Es scheinen hier dieselben Ursachen für die Angreifbarkeit vorzuliegen, wie bei den Zinnbleilegierungen, die nach WEBER nach dem Ausscheuern, wodurch der schützende Einfluſs der unl. Oxydhaut zu Verluste geht, von Essig stärker angegriffen werden, wie vor ihrer Reinigung. Auch bei Aluminiumgeschirren kann die chemische Abnutzbarkeit durch zweckdienliche Behandlung vermindert werden. Eine Schädigung der Gesundheit durch den Genuſs von Speisen oder Getränken, welche in Aluminiumgeschirr gekocht oder aufbewahrt worden sind, ist bei den hierbei gewöhnlich in Betracht kommenden Verhältnissen nicht zu erwarten.

Ein Vergleich der Abnutzbarkeit des Aluminiums mit anderen Metallen (Cu, Pb, Sn, Zn, Ni) zeigte, daſs dasselbe hinsichtlich dieser Eigenschaft bei gewöhnlicher Temperatur einen günstigen Platz einnimmt. Durch hohe Temperatur wird die Löslichkeit in Säuren derart gesteigert, daſs die erhaltenen Zahlen von keinem anderen Metalle, das Blei ausgenommen, auch nur annähernd erreicht werden. (AGes. 8. 377—407.) PROSKAUER.

Al. Herzfeld, *Löslichkeit des Zuckers.* Vf. hat die Löslichkeit des Zuckers in reinem W. bei Temperaturen bis 100° genauer als bisher ermittelt und auch die Löslichkeit des Zuckers in Lsgg. anderer Körper. Dabei stellte sich heraus, daſs die alten Beobachtungen von MARSCHAL u. anderen, wonach jedem bestimmten Körper in seiner wss. Lsg. auch ein bestimmtes Verhalten gegenüber der Löslichkeit des Zuckers zukommt, durchaus nicht richtig ist. Nach den Verss. des Vfs. ergiebt sich, daſs die Ansichten MARSCHAL's nur sehr bedingt richtig sind, daſs vielmehr das Verhalten der Substanzen davon abhängt, in welcher Menge sie vorhanden sind, und zwar, daſs alle Substanzen organischer und anorganischer Natur als sogen. Melassebilder auftreten, wenn sie in verhältnismäſsig groſser Menge zugegen sind, in geringer Menge aber stets zuckeraussalzend wirken. Daraus folgt der wichtige Satz, daſs Zusatz von etwas Salz, u. zwar beliebigem Salz, zu einer gesättigten reinen Zuckerlösung die Löslichkeit des Zuckers verringert und Zucker zum Krystallisieren bringt. Wenn man mit unreinen Zuckerlösungen decken will, muſs man die Lsg. also etwas dünner, d. h. zuckerärmer herstellen, als reine gesättigte Zuckerlösung von der nämlichen Temperatur. Dieses Gesetz ist bisher in der Praxis unbeachtet gelassen worden, namentlich von FELTZ, dessen Grundsätze sich STEFFEN bei seinem Verf. zu eigen gemacht hat.

Ein zweiter Punkt, auf den Vf. die Aufmerksamkeit hinlenkt, betrifft das Verhalten der Füllmasse beim Abkühlen. Von Alters her herrscht Unklarheit darüber, wie weit man die Füllmasse abkühlen soll, besonders vom ersten Prod., und manche Fabrikdirektoren meinen, es habe keinen Zweck, die Füllmasse unter 50° abzukühlen. Die Verss. des Vfs. ergaben, daſs noch ein wesentliches Wachsen der vorhandenen Krystalle erfolgen muſs, wenn man weiter als 50° abkühlt. Der dritte Punkt, welchen die Verss. des Vfs. berühren, betrifft die Krystallisation in Bewegung. Vf. bekennt sich als Anhänger dieses Krystallisationsverfahrens, obwohl er der Meinung ist, daſs es noch nicht vollständig ausgebildet ist. (ZRüb. 1892. 562—66.) SACHSSE.

Ruhnke, *Gewinnung von Ammoniak aus Saftdämpfen.* Vf. verfolgte den Zweck, das Ammoniak aus Saftdämpfen des Saftkochers, also gerade aus derjenigen Quelle abzuscheiden, in der das meiste Ammoniak aus den Säften produziert wird, u. gerade aus dem Dampfe, der in der Zuckerfabrikation die meiste Zerstörung bei nicht genügender Kontrolle in dem Material der Heizkörper hervorruft. Bei diesen Verss.

stellte sich heraus, daſs die Anwendung der wasserfreien schwefligen Säure, die POELECKE vorschlug, nur für niedrig gespannte Dämpfe anwendbar ist, aber nicht für Dämpfe über 100°. Schwefligsaures Ammoniak zerlegt sich nämlich bei höherer Temperatur und geht nachher wieder als Lsg. in die Kondenswasser. Da nun die Verss. von HEITSCH und BODENBENDER nachgewiesen haben, daſs schwefligsaures Ammoniak in verd. Lsg. viel schädlicher wirkt, wie Ammoniak auf Metalle unter Luftzuführung, so war damit die Anwendung der schwefligen Säure abgeschnitten. Vf. versuchte nun die anderen bindenden Säuren, wobei sich herausstellte, daſs schwefelsaures Ammoniak mit die konstanteste der Verbb. war und sich bei den Temperaturen, die im Saftdampfe vorhanden sind, nicht zersetzt und auch nicht in die Kondenswasser hinübergeht. Vf. beschreibt nun für diesen Zweck einen Apparat und hofft, daſs es in kurzer Zeit gelingen werde, die Ammoniakabspaltung aus den Saftdämpfen in bequemer Weise auszuführen, und damit neben den Vorteilen für die Fabrikation auch ein landwirtschaftlich wertvolles Nebenprod. zu gewinnen. (ZRüb. 1892. 566—68.) SACHSSE.

Karl Windisch, *Über die Zusammensetzung der Trinkbranntweine.* II. Mitteilung (**92**. I. 893). Vf. teilt ein allgemeines Verf. zur Unters. der Trinkbranntweine im Kleinen u. die nach demselben gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Zus. von Cognac, Rum und Arak mit.

Zur Bestimmung der *freien höheren, in Wasser unlöslichen Fettsäuren* werden 500 ccm Branntwein, falls derselbe gefärbt ist, abdest., bis der A. übergegangen ist. Das saure Destillat wird mit Kali neutralisiert, eingedampft, angesäuert und mit Wasserdämpfen dest.; das letztere geschieht auch mit dem Rückstande von der A.-Dest. Die Fettsäuren werden dann mit Ä. ausgeschüttelt. — Die *Ameisensäure* wird in der wss. Säurelsg. von obiger Bestimmung durch eine Differenzmethode nach Behandeln der Lsg. mit der von MACNAIR angegebenen Chromsäurelsg. festgestellt Es folgen die Bestimmungen der Buttersäure, Essigsäure und der Ester. Letztere, welche sich im A.-Dest. befinden, werden verseift, die Seife wird zersetzt und aus der Menge der freien Säuren die Äthylester derselben berechnet. — Die Bestimmung des A. und Fuselöles geschieht in dem von Säuren und Ester befreiten Dest. auf pyknometrischem Wege, bez. nach dem RÖSE'schen Verf. Die D.-Best. wird im Pyknometer mit langem Halse ausgeführt, das Extrakt u. die Asche wird mit 50 ccm Substanz wie beim Weine festgestellt, der Invert- und Rohrzucker nach ALLIHN.

Die Basen werden aus dem NH_3-Gehalte, welcher sich beim Behandeln des schwefelsauren Rückstandes des Branntweines (1 l) mit konz. H_2SO_4 und nachheriger Dest. mit Natronlauge entwickelt, auf kolorimetrischem Wege bestimmt. — Es folgt dann die Angabe der Berechnung der Säuren u. Ester u. eine Zusammenstellung der bis jetzt veröffentlichten Unterss. über Cognac, Rum u. Arak.

Das nächstfolgende Kapitel behandelt die Frage, ob diese letzteren Branntweine Fuselöl enthalten. Der Cognac enthält meist Fuselöl, u. kann dieses nach dem RÖSE'schen Verf. bestimmt werden. Der Fuselölgehalt des Cognacs ist, wie bei allen anderen Spirituosen, je nach der Darstellungsweise und Beschaffenheit des zu seiner Bereitung verwandten Weines sehr schwankend, scheint aber häufiger ziemlich groſs, seltener klein zu sein. Nach Verdunsten der Chloroformauszüge hinterbleibt ein ziemlich erheblicher Rückstand von in W. unl. Öltropfen, welcher neben dem charakteristischen Cognacgeruch, der dem Terpen eigen ist, den Amylalkoholgeruch sehr stark hervorreten läſst. — Die Analyse von 13 Roh-Rumproben zeigte, daſs davon 9 fuselfrei waren, 2 ergaben 0,031 und 0,026% Fuselöl und 2 eine sehr geringe Depression des Chlfs. Der Rückstand vom Chloroformauszuge enthielt ein Öl, welches wahrscheinlich ein Terpen ist, in viel gröſserer Menge im Rum, als in anderen Branntweinen vorhanden zu sein scheint und intensiv nach Rum riecht. — Für den Arak gilt das nämliche,

wie für den Rum. Ob der Rum Methylalkohol enthalte oder nicht, darüber liegen mehrere widersprechende Angaben vor. Vf. empfiehlt zum Nachweise das Verf. von RICHE und BARDY (Überführen in Jodmethyl, Dimethylanilin, bezw. Methylviolett **75**. 409. **76**. 503); er konnte mittels desselben auch die Ggw. von Methylalkohol in einigen Rumproben feststellen.

Zum Schluſs werden die Ergebnisse früherer Unterss. über Cognac, Rum und Arak tabellarisch zusammengestellt. (AGes. **8**. 259—93. Juli. Berlin.) PROSKAUER.

P. Kulisch, *Gewinnung konzentrierter Moste aus gefrorenen Trauben.* Durch die ungünstigen Witterungsverhältnisse der 1890er Weinlese im Rheingau wurde ein Teil der Trauben von der Winterkälte überrascht. Dieser Umstand gab Gelegenheit zu einigen Verss. über die Konzentration der Moste durch die Kälte. Beim Gefrieren der Trauben wird bekanntlich nur das W. zu Eis, während Zucker und alle übrigen Bestandteile des Saftes in dem nicht gefrorenen Teile desselben enthalten sind. Dadurch, daſs man den neben dem Eis vorhandenen flüssigen Teil des Beereninhalts entweder durch langsames Abtropfen oder in noch schärferer Weise durch Kelterung der hartgefrorenen Trauben von dem Eise trennt, ist es möglich, sehr hoch konz. Moste zu gewinnen, die in sehr vieler Hinsicht den aus Rosinen gewonnenen ähnlich sind. Über Weine, die auf diesem Wege im Jahre 1875 erhalten waren, hat bereits NEUBAUER früher ausführliche Mitteilung gemacht. Vf. ist durch das Entgegenkommen mehrerer Weinbergsbesitzer im stande gewesen, auch in diesem Jahre derartige Produkte zu untersuchen, und teilt das Ergebnis der Analysen mit, die nach den jetzt allgemein angewandten Methoden der Weinuntersuchung ausgeführt worden sind. Aus der Zus. der Weine kann man annähernd den Extraktgehalt und damit auch das D. der Moste ableiten, aus denen sie durch Gärung entstanden sind. Es ergeben sich so für die einzelnen Nummern die folgenden Grade OECHSLE: 123, 138, 117, 136, 117, 116, 98 und 89. Hierbei ist zu bemerken, daſs die ersten 6 Nummern Weine waren, die ausschlieſslich oder doch zum überwiegenden Teile, aus konz. Moste hergestellt waren, während Nr. 7 (mit 98°) einen gröſseren Zusatz gewöhnlichen Mostes erhalten und Nr. 8 (mit 89°) zwar auch aus gefrorenen Trauben hergestellt war, aber ohne daſs eine erhebliche Konzentration stattgefunden hatte. Der Zuckergehalt der Moste betrug annähernd in derselben Reihenfolge: 28,2, 31,8, 26,6 31,4, 26,8, 26,5, 21,8 u. 19,7 g in 100 ccm. Der Vergleich mit Mosten aus nicht gefrorenen Trauben desselben Jahres ergab, daſs das Mostgewicht der vorliegenden Weine um etwa 30—50° OECHSLE durch das Gefrieren erhöht sein muſs.

Die stärker konz. Moste sind sämtlich im Herbste 1890 nur sehr unvollkommen vergoren. Sie wurden daher im Frühjahre 1891 nicht abgestochen, um den Eintritt der Nachgärung möglichst zu begünstigen, die sich dann auch in allen Fässern mehr oder weniger lebhaft einstellte und, durch Regelung der Temperatur befördert, bis in das Frühjahr 1892 andauerte. Die Qualität der Weine kann schon jetzt als eine ganz hervorragende bezeichnet werden, bei keinem der Weine machte sich Frostgeschmack bemerklich, was die im Jahre 1875 gemachten Erfahrungen bestätigt. Das Bouquet aller Weine war ganz hervorragend. Der Alkoholgehalt der Weine war zum Teil u. im Vergleich zu den sonst bei Rheingauer Weinen beobachteten Zahlen sehr hoch. Der Säuregehalt war ein ziemlich hoher, was sich durch die stattgehabte Konzentration zur Genüge erklärt.

Die Erzielung der hochwertigen konzentrierten Moste ist nur möglich auf Kosten des in den Trestern bleibenden Teils, der im Vergleich zu dem ursprünglichen Moste nur sehr wenig Wert haben kann. Die Erzielung einer höheren Qualität ist daher auch hier mit einer Verminderung der Menge verbunden. Es drängt sich daher die Frage auf, ob das ganze Verf. empfehlenswert erscheint. Daſs mindestens keine pekuniären Verluste damit verbunden sind, scheint Vf. kaum zweifelhaft, soweit es

sich um Konzentration von Natur sehr feiner Moste handelt, die wirklich hochfeine Ware liefern. Eine Erörterung dieser Frage hat aber bei der Unsicherheit der Faktoren, mit denen man hier rechnen muſs, nur theoretischen Wert. (Weinbau u. Weinhandel **10**. 348—49. 16/7.) SACHSSE.

W. Kulisch, *Analysen italienischer Weine.*

	D.	A.-Gewichts-Proz.	Säure	Flüchtige Säure	Extrakt	Asche	H_2SO_4	Gerb- und Farbstoffe	Zucker
Val Vineviole . . .	0,9942	10,41	0,80	0,092	2,686	0,252	0,135	—	0,38
Cervo Casteldaccia .	0,9951	11,03	0,76	0,073	3,197	0,336	0,136	0,061	0,58
Val Tollicella . . .	0,9932	10,19	0,62	0,134	2,414	0,205	0,043	0,181	0,43
Barollo	0,9947	9,43	0,81	0,162	2,441	0,210	0,034	0,199	0,15
Chianti	0,9960	8,35	0,70	0,144	2,361	0,234	0,016	0,325	0,48
Sangiovese di Santermete	0,9946	11,45	0,63	0,072	3,222	0,256	0,014	0,343	0,48
Bordeaux	0,9971	7,76	0,70	0,075	2,464	0,265	0,030	0,168	Spur
Vino di Taglia . . .	0,9956	10,86	0,65	0,100	3,124	0,271	0,043	0,345	0,33
Salento (rosso) . . .	0,9957	9,76	0,81	0,055	3,862	0,277	0,028	0,276	0,47
Aleatico	1,0099	11,55	0,69	0,177	7,338	0,252	0,025	0,214	4,24
Monica	1,0379	15,00	0,40	0,114	16,447	0,292	0,014	0,063	10,62

(Weinb. 1892. 105; VNa. **7**. 47—48.) PROSKAUER.

Zollbehandlung *der Verschnittweine.* Durch Bundesratbeschluſs wird die Unters. des Weines auf A., Fruchtzucker und Extrakt im Zollinteresse folgendermaſsen vorgenommen. Als Verschnittweine und Moste, welche im Falle der vorschriftsmäſsigen Verwendung zum Verschneiden Anspruch auf Verzollung haben, sind nur solche rote Naturweine und Moste zu rotem Weine anzuerkennen, die nach dem Ergebnis der Unterss. oder nach dem vorgelegten oenotechnischen Atteste mindestens 12% (Vol.) A., bezw. im Moste das entsprechende Äquivalent von Fruchtzucker, sowie im Liter bei 100° mindestens 28 g Trockenextrakt enthalten, und bei denen die Eigenschaft als rote Naturweine und Moste zu rotem Weine, sowie der unmittelbare Eingang aus dem Ursprungslande nicht zweifelhaft ist. Die Feststellung von A. im Wein hat nach Maſsgabe der vom Bundesrat erlassenen Vorschriften, betreffend die Abfertigung von Likören, Fruchtsäften u. dgl. (CBl. f. d. Deutsche Reich 1891. 341) zu erfolgen. Dabei ist jedoch davon abzusehen, den Wein vor der Probeentnahme durchzurühren oder durchzuschütteln. Auch kommt der Zusatz von Salz vor der Dest. in Wegfall, da Ester im Weine nicht in erheblicher Menge vorhanden sind, und der in denselben enthaltene A. nicht abzurechnen ist. Dagegen muſs, wenn das erste Destillat sauren ausfällt, neutralisiert u. nochmals destilliert werden, bevor die Messung vorgenommen wird.

Zur Feststellung des Fruchtzuckergehaltes im Moste ist die entnommene Probe zunächst mittels Blut- oder Knochenkohle zu klären und dann als solche zu polarisieren. Sodann wird die Probe zur Verjagung des A. abgedampft u. die Inversionspolarisation nach Anlage B. der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz vom 9/7. 1887 ausgeführt. Daraus berechnet sich der Gehalt an Saccharose, die etwa von Natur vorhanden oder die zugesetzt sein kann, u. mit Hilfe dieser Prozentzahl diejenige Linksdrehung, welche nach der Inversion durch die Saccharose veranlaſst wurde. Durch Subtraktion letzterer Zahl von der nach CLERGET berechneten ganzen Linksdrehung wird die dem natürlichen Zuckergehalte des Mostes entsprechende Linksdrehung gefunden. Aus dieser läſst sich der Prozentsatz des Mostes an Zucker berechnen, indem, wenn das Normalgewicht in 100 ccm W. gelöst wurde, 32,66° des

Polarisationsapparates = 100 Teilen Zucker des Mostes gesetzt werden. Das Äquivalent von A. ist 48,46 für 100 Teile Zucker.

Der Gehalt des Weines und Weinmostes an trocknem Extrakt ist entweder in der Weise zu ermitteln, daſs 2—3 g Substanz mit viel trocknem, ausgeglühtem Sand vermischt und in flachen Schalen bei 100° getrocknet werden, bis konstantes Gewicht erreicht ist, oder daſs der bei der Dest. gebliebene Rückstand durch Zusatz von W. auf das ursprüngliche Vol. gebracht und unter Berücksichtigung der Temperatur mit BRIX'scher Spindel gemessen wird (vgl. hierzu **92**. I. 685. 967). Bei der Berechnung sind 28% = 28° Brix, also 28‰ = 2,8° Brix zu setzen. (Weinb. 1892. 75; VNa. **7**. 43—45.) PROSKAUER.

W. Seifert, *Über den Harz- und Wachsgehalt der Traubenbeeren von amerikanischen Reben.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. extrahierte 103 kg amerikanische Trauben mit Chlf. und erhielt 47,3 g eines festen, gelblichbraunen, balsamisch-harzig riechenden Rückstandes, der sich als Gemenge von zwei harzartigen Körpern A und B und einen wachsartigen Körper C erwies. A ist von schwach grünlichgelber Farbe und ohne besonderen Geschmack; u. Mkr. seidenglänzende Nadeln, F. 250—255°, ll. in A. und von neutraler Rk. $FeCl_3$ u. Pb-Acetat liefern mit der alkoh. Lsg. von A keine Färbungen oder Ndd. A ist unl. in h. Essigsäure — B bildet ein braunes Pulver. F. 244°, unl. in k. A., swl. in Ä., ll. in Ätheralkohol. — C ist von brauner Farbe, in dünner Schicht durchscheinend, F. 72°, unl. in k. A. und Ätheralkohol, l. in Chlf. und CS_2. — A bildet den gröſsten Teil des Gemisches, C den kleinsten. (ZAng. 1892. 417. Klosterneuburg. Versuchsstation.) HEFELMANN.

W. Cronheim, *Analyse eines Algierweines.* Aus Algier wird in immer steigenden Mengen Wein nach Bordeaux gebracht und kommt von dort als Bordeauxwein in den Handel. Da in letzter Zeit auch direkt Algierwein nach Deutschland importiert wird, teilt der Vf. die Analyse eines roten Algierweines, der als „extra Mustapha" bezeichnet wird, nebst drei von FRESENIUS und einer von THOMAS ausgeführten Analyse von Algierweinen mit.

	CRONHEIM	FRESENIUS			THOMAS
D.	0,9956	0,9965	0,9953	0,9974	0,9967
Polarisation .	—0,1	0	0	0	0
		In 100 ccm sind enthalten:			
Alkohol . .	8,87 g	9,08	9,27	8,23	9,17
Extrakt . .	2,47	2,67	2,61	2,70	2,74
Glycerin . .	0,89	0,56	0,68	0,65	0,67
Freie Säure .	0,61	0,68	0,68	0,63	0,75
Zucker . .	0,15	—	—	—	—
Gerbstoff .	0,20	—	—	—	—
Mineralstoffe	0,19	—	—	—	—
SO_3 . . .	0,042	0,0826	normal	normal	—
K_2SO_4 . .	0,0913	0,18	—	—	—
K_2O . . .	0,126	—	—	—	—
P_2O_5 . . .	0,014	—	—	—	—
Cl	—	0,0347	—	—	—
NaCl . . .	—	0,0572	—	—	—
Mineralstoffe	—	0,41	0,38	0,28	0,36.

Der vom Vf. analysierte Wein war also nicht gegipst und es hatte auch kein Zusatz von A., Glycerin oder W. bei seiner Bereitung stattgefunden. (ZAng. 1892. 459—60. 1/8.) BODLÄNDER.

H. Strafsmann und **Max Levy**, *Einwirkung der Konzentration des Alkohols auf die Extraktion von Hopfen.* Zur Wertbestimmung des Hopfens dient die Menge des alkoh. Extraktes. Diese ist aber sehr von der Konzentration des angewandten A. abhängig, und um dies zu zeigen, wurden zehn verschiedene Hopfensorten mit A., dessen Konzentration von 70% um je 5% steigend bis 99,8% zunahm, extrahiert. Es ergab sich immer, dafs der Extrakt abnimmt, wenn die Konzentration des A. stärker wird; so beträgt z. B. der Extrakt von Saazer Hopfen 37,56% bei 70%igem und 25,46% bei absolutem A. Da die für die Bierbereitung wichtigen Hopfenbestandteile in A. l., in W. aber nur zum Teil l. sind, empfiehlt es sich, nur absoluten A. zur Extraktion anzuwenden u. darüber eine Vereinbarung unter den Analytikern zu treffen. (ChZ. **16**. 1123—24. Königsberg i. Pr. 6/8.) BODLÄNDER.

Otto Kleinke, *Pasteurisieren von Bier.* Dieses Verfahren findet man namentlich in den Brauereien der Tropen und der subtropischen Länder im Gebrauche. Bei Benutzung des PASTEUR'schen Verfahrens in der Praxis empfiehlt Vf., namentlich folgende Punkte zu beachten, da diese es sind, die den mehr oder minder grofsen Bruch von Flaschen bedingen. Es ist in Betracht zu ziehen die Beschaffenheit des Bieres selbst, sodann die Art, wie die einzelnen Pasteurisiervorrichtungen mit den gefüllten Flaschen beschickt worden sind, und endlich die Schnelligkeit, mit der die Temperatur gesteigert wird. Nach Ansicht des Vf. mufs folgendes beachtet werden: 1. Bier, das pasteurisiert werden soll, darf nur mäfsig moussieren. 2. Die ordnungsmäfsig gefüllten Flaschen sollen so in die Apparate gestellt oder gelegt sein, dafs sie sich weder pressen, noch fortlaufend berühren. Sie dürfen sich nur in ganz lockerem Zusammenhange befinden. 3. Das Erwärmen soll schnell vor sich gehen. Allmähliches, Stunden in Anspruch nehmendes Arbeiten ist zu vermeiden. Da die Kohlensäure wegen des von ihr ausgeübten Drucks an dem Zerbrechen der Flaschen hauptsächlich beteiligt ist, so mufs es wünschenswert sein, dieselbe herabsetzen zu dürfen. Vf. glaubt, dafs man das thun dürfe, ohne dem Rufe des Geschäfts zu schaden, wofür er Erfahrungen aus seiner Praxis (einer südamerikanischen Brauerei) anführt. (WBr. **9**. 913—14. 5/8.) SACHSSE.

Watson Smith und **J. C. Chorley**, *Beitrag zu unserer Kenntnis der löslichen und harzähnlichen Bestandteile der Kohle.* (Forts. zu **92**. I. 310.) Die Vff. haben in einer japanesischen Kohle 9,5% in Bzl. l. bituminöse Substanz gefunden und in der Asche 42,4% Kalk. In zwei anderen Vorkommen von Kohle auf derselben Insel Kiushiu wurden 0,57 und 1,18% bituminöser Substanz und in der Asche 2,92, resp. 15,38% CaO gefunden. Daraus folgern die Vff., dafs der Gehalt an bituminöser Substanz mit dem Kalkgehalt steige, und da der Kalkgehalt anzeige, welche Kohle jünger sei, so ergebe sich auch, dafs die bituminöse Substanz zunehme, je jünger die Kohle sei. Der gröfsere Reichtum jüngerer Kohle an Bitumen rühre davon her, dafs sie noch die KW-stoffe enthält, welche allmählich abdestilliert werden und die Petroleumlagerstätten bilden. Auch in einer Reihe anderer Kohlen wurde das Bitumen bestimmt. Eine andere Altersbestimmung der Kohle, als die aus dem Kalkgehalt der Asche, scheinen die Vff. nicht versucht zu haben. (JSI. **11**. 591—92. London. Section. [13/6.*].) BODLÄNDER.

Scheurer-Kestner, *Heizkraft der Steinkohlen.* Aus allen Bestimmungen, die man in den letzten Jahren über die Heizkraft der Steinkohlen zuerst mit dem Kalorimeter von FAVRE und SILBERMANN, dann mit dem Kalorimeter von BERTHELOT gemacht hat, geht hervor, dafs es unmöglich ist, die Heizkraft rechnerisch aus der Zus. der Kohlen hinreichend genau abzuleiten. Diese Methode wird auch schon deshalb immer überflüssiger, weil durch die Fortschritte der kalorimetrischen Methode und Vereinfachung der Apparate die kalorimetrischen Bestimmungen leichter und schneller ausführbar sind, als die Analysen. Als weiteren Beweis, dafs durch Be-

rechnung grofse Fehler entstehen können, führt Vf. eine Kohle von BASCOUP an, deren Brennwert nach den Bestimmungen von MAHLER mit seinem vereinfachten App. (vgl. **92**. I. 113) 8813 cal., nach den Bestimmungen des Vf. 8828 cal. beträgt, für die sich aber nach der Analyse 9403 cal. berechnet. Das macht also einen Fehler von etwa +6% aus. Da man andererseits Kohlen kennt, deren Brennwert nach Analyse um −6% unter dem wirklichen kalorimetrischen Werte liegt, so bleibt eine Unsicherheit von 12%. (Cr. **114**. 1269—72. [30/5.*].) SACHSSE.

H. Bunte, *Zur Wertbestimmung der Kohle* (vgl. **92**. I. 606). Neuerdings hat SCHEURER-KESTNER (vorst. Ref.) die Kohle von Bascoup, die von ihm und MAHLER kalorimetrisch unters. worden ist, als Hauptbeweisstück gegen die Brauchbarkeit der DULONG'schen Regel in den Vordergrund geschoben. Vf. hat dagegen behauptet, dafs die von SCHEURER-KESTNER angegebene Elementarzusammensetzung und deshalb auch der DULONG'sche Wert falsch sei. Diese Vermutung hat sich bestätigt, nachdem MAHLER die Elementaranalyse der Bascoupkohle veröffentlicht hat, und somit bestätigt auch diese Kohle die Brauchbarkeit der DULONG'schen Regel. Damit ist auch die letzte Stütze gefallen, durch die SCHEURER-KESTNER seine Behauptungen aufrecht zu erhalten suchte. Es hat sich dabei deutlich gezeigt, dafs seinen Angaben über die Zus. der Brennstoffe kein gröfseres Vertrauen beigemessen werden kann, als seinen älteren kalorimetrischen Bestimmungen. Für die Frage nach der Verbrennungswärme der Kohlen können dieselben nicht mehr in Betracht kommen, nachdem sie Jahrzehnte hindurch einer richtigen Erkenntnis des Sachverhaltes im Wege gestanden haben. (D. **285**. 183—84. 19/8.) SACHSSE.

Richard Kissling, *Fortschritte auf dem Gebiete der Tabakchemie*. Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der Mitteilungen Vfs. aus dem Jahre 1884. Die Chemie des Tabaks im engeren Sinne ist seit dieser Zeit kaum gefördert worden. T. J. SAVERY erkannte die ursprünglich als besondere Tabakgerbsäure aufgefafste Säure als Kaffeegerbsäure. Auf *Trocknung und Fermentation* des Tabaks bezieht sich die Arbeit von MÜLLER-THURGAU über das Verhalten von Stärke u. Zucker in Tabaksblättern. In frischen Blättern verschiedener Entwickelung ergaben sich, auf Trockensubstanz berechnet:

	Unreife Blätter	fast reife Blätter	vollreife Blätter
Stärke	31,4	38,4	42,6
Zucker	1,2	1,0	0,8

Während des Trocknens verschwindet schon in den ersten Tagen die Hauptmasse der Stärke und endlich auch die letzte Spur, falls die Trocknung nicht beschleunigt wurde, während der Zuckergehalt in den ersten Tagen erheblich zunimmt und dann wieder abnimmt. Fertig getrockneter Tabak enthält stets Zucker, der während der Fermentation vollständig verschwindet. Nach FESCA hat der Fermentationsprozefs auch die Aufgabe, die Eiweifsstoffe in Amidokörper zu verwandeln. In gekochten japanischen Tabaksblättern verteilt sich der Gesamt-N wie folgt:

Sorte	a	b	c	d	e	f
Nikotin-N	31	40	30	49	47	36
Amido-N	40	35	40	41	27	23
Eiweifs-N	29	25	30	10	26	41

Eine grofse Anzahl von Arbeiten der neueren Zeit befassen sich mit der Kultur des Tabaks, so die von FESCA (**88**. 1121), von VAN BEMMELEN (**90**. II. 453. 314), von A. MAYER (**91**. I. 834), von J. NESSLER (**89**. II. 352), von M. BARTH (**91**. II. 204) und von ORTH (**89**. II. 722). Diese Versuche behandeln zugleich die Glimm-

fähigkeit des Tabaks. — Von Arbeiten über die Krankheiten, bezw. Schädlinge der Tabakspflanze hebt Vf. nur hervor diejenige A. MAYER's über die wahrscheinlich durch bakterielle Infektion verursachte Mosaikkrankheit des Tabaks und die von R. LINDEMANN über die durch Larvenfraſs hervorgerufenen, als Schwindsucht und Thripskrankheit bezeichneten Tabakskrankheiten. Groſse Umwälzungen auf dem Gebiete der Fermentation stehen nach Ansicht Vfs. bevor durch die Reinzucht der Tabaksfermente, wie sie SUCHSLAND (**91**. I. 1039) vorgeschlagen und inzwischen praktisch durchgeführt hat. — J. MOLNÁR zeigte 1882, daſs der Tabaksrauch frei oder nahezu frei von Pyridinbasen, dagegen sehr reich an Nikotin ist, worauf Vf. gleichzeitig hinwies. Über den Tabaksgenuſs als Ursache von Geisteskrankheiten berichtete N. G. KJELBERG, über chronische Tabaksvergiftung H. FAVARGA. Letzterer Forscher behauptet, daſs übermäſsiger Tabaksgenuſs funktionelle Störungen hervorrufe und wahrscheinlich Fettdegeneration beim Herzmuskel und Magengeschwüre verursache. T. VINCENZO endlich hat eine hemmende oder doch verzögernde Einw. des Tabaksrauches auf pathogene Bakterien konstatiert. (ChZ. **16**. 1153—55. Bremen.)

HEFELMANN.

Thede, *Neuerungen in der Paraffin- und Mineralölindustrie.* Eine der wichtigsten Neuerungen in dieser Industrie bildet die Anwendung der *Gasfeuerung* bei der trockenen Dest. der Braunkohlen. Die früher als nutzlos betrachteten Schweelgase variieren zwar sehr, je nachdem eine an Bitumen reichere oder ärmere, eine feuchtere oder trockenere Kohle zur Anwendung kommt, oder endlich auch je nach der Hitze beim Abschweelen, sie enthalten aber immer genügende Mengen von KW-stoffen, H, CH_4 und CO_2, um zur Gasfeuerung geeignet sein. Zwei Schweelgase ergaben nachstehende Zus.:

	CO_2	Schwere KW-stoffe	CO	CH_4	H	N	H_2S	O
I. Prozente	17,0	1,4	8,1	16,5	24,3	28,5	1,1	3,1
II. Prozente	16,5	1,8	13,2	19,1	18,1	31,3	—	—

Um möglichst viel Ausbeute an Teer und Schweelgasen zu erhalten, destilliert man die Braunkohlen bei dunkler Rotglut von einer Intensität, welche bewirkt, daſs die Teergase den Schweelapparat mit einer Temperatur von 150—200° verlassen. Am Ende der Kondensationsanlage saugt man die sogenannten permanenten Gase mittels des KÖRTING'schen Luftverdünnungsapparates ab u. läſst sie in die den Rost seitlich begrenzenden Wangen und damit in die Feuerung eintreten. Um Raum für das höhere oder tiefere Einmünden der Brenner zu schaffen, werden an beiden Seiten der Feuerung noch geeignete Kammern angebracht. Nach den Unterss. WERNECKE's hat sich eine Luftzuführung in diese Kammern als überflüssig erwiesen. Die Betriebsresultate zeigen aufs deutlichste, daſs die Mitbenutzung der Schweelgase zur Beheizung des Ofens groſse ökonomische Vorteile bietet: bei Benutzung grubenfeuchter Schweelkohle und Verfeuerung des daraus erhaltenen Gases läſst sich der Feuerkohlenverbrauch bis auf 17% vermindern. Eine weitere erfolgreiche Neuerung erblickt Vf. in der *Spiraleinmauerung der Schweelcylinder* nach SCHLIEPHACKE, wodurch gegenüber den Ringcylindern eine Mehrausbeute an Teer um reichlich 10% erzielt wird. Die Verwertung der bisher zu Zeiten aufserordentlich schwer verkäuflichen sogenannten schweren Öle ist durch Einführung der *Krey'schen Druckdestillation* zur Trennung der schweren Öle in leichtere Öle und eigentliche schwere Öle gelungen. KREY destillierte z. B. von dunklem Öl von D. 0,900 ab: 60% Leuchtöl von D. 0,830 und behielt 30% Residuum als Goudron oder Schmieröl von 10° Viskosität, während der Verlust (W., Koks und Gas) nur 10% betrug. Daneben weist die Druckdest. noch den schätzbaren Vorteil auf, daſs das unter Druck dest. Öl einen höheren Vergasungswert liefert, als das auf gewöhnliche Weise dest. Öl, wie GROTOWSKY gezeigt

hat. SCHEITHAUER fand, daſs der Vergasungswert eines druckdest. Öles direkt proportional dem bei der Dest. angewendeten Drucke ist. — Den schweren Ölen bietet sich künftig nach Ansicht Vfs. vielleicht ein groſses Absatzgebiet durch die in der kaukasischen Industrie als sehr bewährte *Forsunkafeuerung*, die in Deutschland bislang nur äuſserst selten angewendet wird. — Eine wichtige Neuerung VEHRIG's bezieht sich auf die Reinigung des halbfertigen Paraffins durch Thonmehl an Stelle von Beinschwarz oder Blutlaugensalzrückständen. Das Verf. stellt sich weitaus billiger als die alten Entfärbungsverff., liefert ein schöneres Produkt und gestattet, das durch den Thon zurückgehaltene Paraffin leicht, nämlich durch einmaliges Sieden mit W. und darauffolgendes Ausschm. zu 75% wieder zu gewinnen; einer allgemeinen Einführung dieses Verfs. stellt sich nur der Umstand entgegen, daſs gedachte Vorteile vornehmlich bei dreimal gepreſstem Paraffin in Erscheinung treten, weit weniger bei zweimal gepreſster Ware, welche die meisten Fabriken darstellen. — Zur vollständigen Wiedergewinnung des Paraffins aus dem Entfärbungspulver bedient man sich heutzutage mit groſsem Vorteil des *Schliephacke'schen Paraffinextraktionsapparates*, der aus einem Abtropf- und einem Extraktionsapparat sehr sinnreicher Konstruktion besteht. — Am Schlusse seiner Arbeit bespricht Vf. noch einige Neuerungen, die bisher lediglich nur wissenschaftliches Interesse beanspruchen. — Die *Entschwefelung der Mineralöle* bewirkt STRAUB durch dreimaliges Ausschütteln mit 10% Spiritus; die Entschwefelung ist eine vollständige, wird aber in praxi des Kostenpunktes wegen nicht ausgeführt. — ROSENTHAL hat aus dem sogenannten leichten Rohteeröl von D. 0,850 und 8% Kreosotgehalt *Phenol* in reinem Zustande abgeschieden: er bläst eine Mischung des Öles mit NaOH, Kreosotnatronlauge, mit Dampf ab, zers. dann mit verd. H_2SO_4 und dest. das Rohkreosot in einer eisernen Blase, wobei fast alles bis 220° übergeht. Das Destillat wird sodann aus Glaskolben fraktioniert und das bei 190° Übergehende, ein Gemenge von Kreosot und Phenol, besonders aufgefangen. Aus dieser Fraktion erhält man durch Abkühlen Krystalle von kreosothaltigem Phenol, die durch öfteres Umkrystallisieren und Rektifizieren über H_2CrO_4, dann über Bleiweiſs gereinigt werden. GROTOWSKI hatte bereits Anfang der 60er Jahre Pikrate aus Braunkohlenteer dargestellt. *Das Phenol aus Braunkohlenteer rötet sich am Lichte nicht*, besitzt aber Kreosotgeruch. Eine lohnende Phenoldarst. nach dem skizzierten Verf. ist kaum zu erhoffen; ROSENTHAL hat aber bewiesen, daſs die Ansicht, der Braunkohlenteer enthalte überhaupt kein Phenol oder dann doch nur minimale Mengen, falsch ist. Endlich hat ROSENTHAL auch *Pyridin* aus Braunkohlenteer rein dargestellt, indem er die filtrierte H_2SO_4-Ausschüttelung des Rohöles mit Dampf abblies, mit NaOH zers., die Basen abhob, mit Dämpfen dest., fraktionierte und die unter 120° sd. Basen mit konz. HCl und K_4FeCy_6-Lsg. versetzte, den Nd. durch NaOH zers. und die Basen dest. Er erhielt Pyridin vom K. 115—117°. Bisher nahm man im Braunkohlenteer nur Picolin und dessen höhere Homologen an. Die Pyridine des Braunkohlenteers finden als Branntweindenaturierungsmittel Absatz. (ChZ. **16**. 1150—53.) HEFELMANN.

Villon, *Beleuchtung durch Aluminium*. An Stelle des Magnesiumblitzpulvers kann man für photographische Zwecke ein Aluminiumblitzpulvers benutzen, welches aus 20 g Kaliumchlorat, 8 g Aluminiumpulver und 2 g Zucker besteht. Das Licht ist in Helligkeit und photochemischer Wirkung dem Magnesiumlicht fast gleich, das Pulver entwickelt keinen Rauch (?) und kostet nur den dritten Teil des Magnesiumpulvers. Will man das Aluminium in einer Alkoholflamme verbrennen lassen, so benutzt man eine Mischung aus 100 g Aluminium, 25 g Lykopodium und 5 g Ammoniumnitrat, der man, um die Flamme zu färben, noch Barium- oder Strontiumsalze zufügen kann. (Rev. de Chim. ind.; SchwW. **30**. 346. 26/8.) BODL.

Schluſs der Redaktion: den 13. September 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. No. 14. 5. Oktober.

Anorganische Chemie.

H. L. Wells, *Über die Cäsiumquecksilberhaloide.* Es wurden die folgenden Doppelsalze dargestellt.

Formel.	Darstellungsweise.	Formel.	Beständigkeit.
1. Cs_2HgCl_6.	Durch Auflösung von wenig $HgCl_2$ in einer ges. Lsg. von CsCl.	Prismen.	Giebt beim Umkrystallisieren $CsHgCl_3$.
2. Cs_2HgCl_4.	Aus Lsgg. mit mehr $HgCl_2$ als 1.	Tafeln.	Wie 1.
3. $CsHgCl_3$ Dimorph.	a. Aus Lsgg. mit Überschufs von CsCl u. aus Lsgg. in 1 A. u. 2 W.	Würfel.	Geht beim Umkrystallisieren in die rhomische Modifikation über.
	b. Aus Lsgg. mit geringem Überschufs von CsCl.	Rhombisch	Entsteht aus allen übrigen Doppelchloriden 100 Teile der Gaslsg. enthalten bei 17° 1,406 Tle. $CsHgCl_3$.
4. $CsHg_2Cl_5$.	Aus einer Lsg. von 24 g $CsHgCl_3$ u. 16 g $HgCl_2$ in 150 ccm h. W.	Nadeln.	Ziemlich beständig.
5. $CsHg_5Cl_{11}$.	Aus einer ges. Lsg. von 12,5 g $CsHgCl_3$ und 38,5 g $HgCl_2$.	Prismen.	Wenig beständig.
6. Cs_2HgBr_6.	Wie 1.	Wie 1.	Beim Umkrystallisieren entsteht $CsHg_2Br_5$.
7. Cs_2HgBr_4.	Wie 2.	Wie 2.	Wie 6.
8. $CsHgBr_3$ Dimorph.	a. Aus Lsgg. mit Überschufs von CsCl.	Würfel.	Wie 6.
	b. Aus Lsgg. mit geringem Überschufs von CsCl.	Monoklin.	Wie 6.
9. $CsHg_2Br_5$.	Durch Umkrystallisieren aus den übrigen Doppelbromiden.	Gelbe Tafeln.	100 Teile der bei 16° ges. Lsg. enthalten 0,807 Tle. $CsHg_2Br_5$. Wenig l. in h. A.; aus d. Lsg. scheidet sich 8 b aus.
10. Cs_2HgJ_6.	Aus ges. Lsgg. von CsJ, die wenig HgJ_2 enthalten.	Stumpfe Pyramiden.	Geht beim Umkrystallisieren aus wenig h. W. in 11 über. D. 4,605.
11. Cs_2HgJ_4.	Aus Lsgg. mit einem Überschufs von CsJ.	Monokline Prismen u. Tafeln.	Durch Umkrystallisieren entstehen Salze mit mehr HgJ_2 oder HgJ_2 selbst D. 4,799 bis 4,812.
12. $CsHgJ_3(H_2O?)$.	Aus Lsgg. mit etwas mehr HgJ_2 oder W. als 11.	Tafeln.	Wird durch W. zers.
13. $Cs_2Hg_3J_8$.	Aus Lsgg. von 11 in h. W.	Dreiseitige Tafeln.	Durch W. unter Abscheidung von HgJ_2 zers.; l. in A. D. 5,14.

Formel.	Darstellungsweise.	Formel.	Beständigkeit.
14. $CsHg_2J_5$.	Aus h. gesättigten Lsgg. von HgJ_2 in Lsgg. von CsCl in verd. A. oder W.	Säulen.	Die gelben Krystalle werden an der Luft oder in der wss. Lsg. rot.
15. $Cs_2HgCl_2Br_2$.	Aus $HgBr_2$ und CsCl.	—	Giebt beim Umkrystallisieren schliefslich $HgBr_2$.
16. $Cs_2HgCl_2Br_2$.	Aus $HgBr_2$ und CsCl.	—	Wie 15.
17. $CsHgClBr_2$ Dimorph.	a. Wie 15.	Hellgelbe Würfel.	Wie 15.
	b. Wie 15.	Rhombisch hellgelb.	Wie 15.
18. $Cs_2Hg_2ClBr_4$.	Wie 15.	—	Wie 15.
19. $CsHg_5ClBr_{10}$.	Durch Umkrystallisieren von 18 aus W.	Lange Nadeln.	Wie 15.
20. $Cs_2HgBr_2J_2$.	Aus HgJ_2 und CsBr.	Wie 10.	—
21. $Cs_2HgBr_2J_2$ Dimorph.	a. Scheidet sich beim Abkühlen eher aus als b.	Wie 2.	—
	b. —	Wie 11.	—
22. $CsHgBrJ_2$.	—	Wie 8b.	—
23. $Cs_2HgCl_2J_2$.	Aus sehr konz. Lsgg. bei grofsem Überschufs von CsCl.	Nadeln.	Durch W. unter Abscheidung von HgJ_2 zersetzt.

Die Verbb. der Formel Cs_2HgHl_5 (1, 6, 10, 15 u. 20) widersprechen der Regel von Ira Remsen. Die Doppelchloride sind sämtlich farblos, die Doppelbromide aufser 9 gleichfalls, die Doppeljodide sind mehr oder minder dunkelgelb, die Chlorobromide sind mit Ausnahme von 17a u. 17b farblos, die Bromojodide sind hellgelb, und das Chlorojodid ist weifs. Die krystallographischen Einzelheiten wird Penfield später veröffentlichen. (Sil. **44**. [3.] 221—36. Sheffield Scientific School. New-Haven Conn. September. [Mai.].) Bodländer.

Heribert Höveler, *Die graue Modifikation des Zinns.* Vf. hält den Übergang des Zinns in seine graue Modifikation nicht, wie ihn Hjelt (**92**. II. 508) auffafst, für eine Wirkung des Temperaturüberganges; er beobachtete die Bildung des grauen Zinns, als er eine sog. Weifsgufslegierung (50% Sn, 1% Sb, 4% Cu und 27% Pb) mit 20% Aluminium in einem Graphittiegel zusammenschmolz. Die hierbei erhaltenen Blöckchen waren alle zu einem schwarzgrauen Pulver zerfallen, welches die von Hjelt, bezw. Fritsche für graues Zinn angegebenen Eigenschaften besafs. (ChZ. **16**. 1339.) Proskauer.

M. Carey Lea, *Bestimmung und Entwässerung von Silberoxyd.* Silberoxyd kann durch 20stündiges Erwärmen auf 100° auf konstantes Gewicht gebracht werden. Erhitzt man es dann 5 Stunden auf 160—165°, so tritt von neuem ein Gewichtsverlust und darauf Gewichtskonstanz ein. Der Silbergehalt des bei 100° getrockneten Ag_2O ist 0,57% niedriger als der Formel entspricht; das Oxyd wird bei 100° also nicht völlig entwässert. Das bei 160—165° getrocknete Oxyd enthält 0,22% Ag mehr als der Formel entspricht; es hat also schon Abgabe von Sauerstoff bei 160° begonnen. Bei 130—135° wird das Oxyd noch nicht vollkommen entwässert. Die Sauerstoffabgabe beginnt schon vor der vollkommenen Entwässerung, da das bei 100° getrocknete Präparat mit HCl ein Chlorid von tiefer Lilafarbe giebt. Diese Farbe ist charakteristisch für das Photochlorid, das sich durch Einw. von HCl auf das Hemioxyd bildet. Silberoxyd läfst sich daher trocken u. rein nicht herstellen. (Sil. [3.] **44**. 249—50. September.) Bodländer.

Organische Chemie.

Victor Meyer und **Franz Müller**, *Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe.* Als Regel für die Substitution in der aliphatischen Reihe galt bisher, dafs neu eintretende Halogenatome zunächst immer an das schon mit Halogen beladene Kohlenstoffatom treten. Im Gegensatz hierzu fanden Vff., dafs bei Vermeidung unnötiger energischer Eingriffe, wie z. B. hohe Temperatur, das neu eintretende Halogenatom zu einem schon vorhandenen eine benachbarte Stellung einnimmt, dafs es aber niemals bei normalem Reaktionsverlauf an das gleiche Kohlenstoffatom tritt. So führt die normale Bromierung z. B. des Bromäthyls glatt zu Äthylenbromid, während z. B. nach HOFMANN, CAVENTOU und TAWILDAROW beim Erhitzen von Bromäthyl mit Brom auf sehr hohe Temperatur neben sehr vielen anderen Produkten Äthylidenbromid entsteht. Letzteres geschieht wahrscheinlich in sekundärer Rk. durch Abspaltung und Wiederanlagerung von Bromwasserstoff. Die von Vff. durchgeführten Bromierungen geschahen durch Einw. von Brom und Eisendraht auf Bromäthyl etc. bei Wasserbadtemperatur, die Chlorierungen mittels Antimonpentachlorid bei gleicher Temperatur, und waren die einzelnen Resultate folgende: 1. 1 Mol. Brom u. 1 Mol. *Äthylbromid* mit Eisendraht in eine Röhre eingeschlossen und 1 Stunde erhitzt (Wasserbad), ergab glatt und ohne Nebenprodukte Äthylenbromid, $CH_2Br—CH_2Br$ (K. 130—131°, erstarrt sofort beim Abkühlen durch Eis). Im offenen Kolben erhitzt (Wasserbad), ist bei gleichen Ingredienzien die HBr-Entw. nur gering, so dafs zur völligen Bromierung hierbei langes Erhitzen notwendig wäre. — Bei Wiederholung der Bromierung des Bromäthyls bei 180° bestätigten sich die Angaben TAWILDAROW's, nur wurde für Äthylidenbromid der Wert für K. 107—108° gefunden. — 2. *Äthylidenbromid* (K. 107—108°) liefert mit 1 Mol. Brom und Eisen bei 70—80° im Kolben unter stürmischer HBr-Entw. Tribromäthan (K. 184—187°) nach der Gleichung:

$$CH_3—CHBr_2 + Br_2 = CH_2Br—CHBr_2 + HBr.$$

(Das isomere Äthylenbromid, $CH_2Br—CH_2Br$, läfst sich, übereinstimmend mit obiger Theorie, auf dem normalen Wege nicht weiter bromieren.) — 3. *Normales Propylbromid* giebt mit Brom und Eisendraht schon bei 50—60° und HBr-Entw. aufser ganz wenig Nebenprodukten glatt Propylenbromid (K. 139—141°):

$$CH_3—CH_2—CH_2Br + Br_2 = CH_3—CHBr—CH_2Br + HBr.$$

(Das gleiche Prod. hatte schon früher LINNEMANN als Hauptbromierungsprod. bei Einw. (130—140°) von Brom auf Propylbromid erhalten.) — 4. *Isopropylbromid*, $CH_3—CHBr—CH_3$, wird bei Ggw. von Eisendraht ebenfalls zu Propylenbromid (K. 139—141°) sowohl im Rohr bei 100° als auch offen im Kolben bei 60° bromiert. — 5. *Äthylchlorid* (flüssiges) mit $SbCl_5$ im Rohr erhitzt (Wasserbad) giebt Äthylenchlorid (K. 82—84°) nach der Gleichung:

$$CH_3—CH_2Cl + SbCl_5 = CH_2Cl—CH_2Cl + HCl + SbCl_3.$$

6. *Äthylidenchlorid* reagiert bei ganz gelindem Erwärmen mit $SbCl_5$ unter HCl-Entw. und Bildung von Trichloräthan (K. 111—112°):

$$CH_3—CHCl_2 + SbCl_5 = CH_2Cl—CHCl_2 + HCl + SbCl_3.$$

Methylchloroform, K. 74°, konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. — Auf Äthylenchlorid wirkt $SbCl_5$ bei 100° (12 Stunden) nicht ein. — 7. *Normales Propylchlorid*, $CH_3—CH_2—CH_2Cl$, wird mittels Antimonpentachlorid bei 35—45° in wenigen Minuten zu Propylenchlorid, $CH_3—CHCl—CH_2Cl$ (K. 96—98°) chloriert. (Das gleiche Produkt hatte früher SCHORLEMMER neben normalem Propylchlorid bei der Chlorierung des

Propans erhalten.) — 8. *Isopropylchlorid*, $CH_3—CHCl—CH_3$, giebt mit $SbCl_5$ schon in der Kälte in energischer Rk. Propylenchlorid, $CH_3—CHCl—CH_2Cl$ (K. 96—97°). — Die Prüfung des normalen Reaktionsverlaufes der Chlorierung und Bromierung in den höheren Reihen ist weniger einfach, da in diesen die isomeren Dihalogenide meist nur spärlich bekannt und namentlich hinsichtlich ihrer Konstitution vielfach noch nicht aufgeklärt sind. In der Butanreihe verliefen zumal die Chlorierungen nicht alle so glatt, indem in mehreren Fällen höher sd. Fraktionen auftraten, und die Dihalogene nicht immer einen ganz konstanten K. hatten; es wurde aber keine Beobachtung gemacht, welche mit der von Vff. aufgestellten Regel im Widerspruch steht. — Einzelne Resultate in der *Butanreihe*. — 9. Das *normale Butylbromid*, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Br$ (K. 100°) giebt bei der Bromierung ein Dibromid (K. 157°), welches mit dem normalen Dibromid, $CH_3—CH_2—CHBr—CH_2Br$ (K. 166—167°) nicht identisch ist. — 10. Das gleiche Dibromid (Pseudobutylenbromid), $CH_3—CHBr—CHBr—CH_3$ (K. 157°) entsteht normal aus dem *sekundären Butylbromid*, $CH_3—CH_2—CHBr—CH_3$, und erklärt sich dessen Bildung aus dem normalen Bromid (s. 9.) durch vorhergehenden Übergang des letzteren in den sekundären Körper. — 11. *Isobutylbromid*, $(CH_3)_2CH—CH_2Br$, liefert ein Dibromid vom K. des $(CH_3)_2CBr—CH_2Br$ (K. 148—149°). — 12. *Tertiäres Butylbromid* $(CH_3)_3CBr$ (K. 72°) giebt, wie Isobutylbromid, Isobutylenbromid, $(CH_3)_2CBr—CH_2Br$ (K. 145—150°). — 13. Die Chlorierung des *normalen Butylchlorids* verläuft der Bromierung analog, indem aus $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Cl$, mittels $SbCl_5$ ein Dichlorid (K. 115—120°) wahrscheinlich Pseudobutylenchlorid, $CH_3—CHCl—CHCl—CH_3$, resultiert. — 14. und 15. *Isobutylchlorid*, $(CH_3)_2CH—CH_2Cl$, und tertiäres Butylchlorid, $(CH_3)_3CCl$, geben beide bei der Chlorierung ein Dichlorbutan vom K. des $(CH_3)_2CCl—CH_2Cl$ (K. 105—107°). — (Das von Öconomides aus Isobutyraldehyd mittels PCl_5 erhaltene Dichlorbutan (K. 103—105°) war wahrscheinlich unreines Isobutylidenchlorid). (Jpr. [2.] **46**. 161 bis 188. 9/8. Heidelberg. Univ.-Lab.) WACHTER.

Arthur Michael, *Zur Konstitution des Natriumacetessigäthers*. (Dritte Mitteilung.) Nach der Mitteilung von J. U. NEF (**92**. I. 20) könnte es scheinen, als ob für die GEUTHER'sche Konstitutionsformel des Acetessigäthers stichhaltige Gründe vorhanden wären; die Betrachtungen NEF's gehen jedoch teils aus unrichtigen Beobachtungen, teils aus nicht folgerichtigen Schlüssen hervor. Hinsichtlich der Einw. von Alkylhaloiden u. Säurechloriden auf Natriumacetessigäther schliefst sich NEF der Ansicht des Vf's an, dafs zunächst Addition stattfinde, weicht aber in seiner Meinung bezüglich des Verlaufes der zweiten Phase der Rk. bei Bildung von Monoderivaten ab. Der Reaktionsverlauf ist: 1. nach der Hypothese des Vf's.:

$$CH_3—\overset{+}{C}ONa—\overset{-}{C}H—CO_2C_2H_5 + \overset{+}{C_2H_5}\overset{-}{J} = CH_3—C(ONa)J—CH(C_2H_5)—CO_2C_2H_5 = CH_3—CO—CH(C_2H_5)—CO_2C_2H_5 + NaJ. —$$

2. Nach NEF:

$$CH_3—CONa{=}CH—CO_2C_2H_5 + C_2H_5J = CH_3—C(ONa)J—CH(C_2H_5)—CO_2C_2H_5 = CH_3—CONa{=}C(C_2H_5)—CO_2C_2H_5 + HJ = CH_3—COH{=}C(C_2H_5)—CO_2C_2H_5 + NaJ.$$

Eine Abspaltung von HJ aus dem Additionsprod. steht im Widerspruch mit unseren Kenntnissen von ähnlichen Vorgängen. Das Bestehen von Natroxyl und Halogen an dem nämlichen Kohlenstoff ist unwahrscheinlich, und findet z. B. beim Ersatz des Hydroxylwasserstoffes in dem beständigen Körper $C_6H_5—CH(OH)(CN)$ durch Natrium sofort Abspaltung von Cyannatrium und Bildung von Benzaldehyd statt. — Hinsichtlich der von NEF als Beweis für die GEUTHER'sche Formel angeführten Verbb., Additionsprod. von Brom und Acetessiganilid (nicht isolierbar) und Heptinsäureätherdibromid (unbeständig), weist Vf. auf die Additionsprodd. von Brom

mit Essigsäure u. Essigäther hin, welch' letztere sicher keinen ungesättigten Kohlenstoff enthalten. — Im Gegensatz zu den Angaben von NEF wird Äthylacetessigäther von metall. Natrium angegriffen, indem nicht die theoretische Menge Wasserstoff (503 statt 706,5 ccm in einem Vers.) auftritt, und Reduktion stattfindet. — Dafs der durch Silicumchlorid getrocknete Malonsäureäther gar nicht von metall. Natrium angegriffen werden soll, ist unrichtig, und demnach die Strukturverschiedenheit von Malon- und Acetessigäther von NEF nicht bewiesen. — Die Bildung einer Hydrazoverb. bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Acetessigäther erklärt sich aus der Reaktionsweise von Ammoniak (COLLIE), resp. Methyl- u. Diäthylamin (KÜCKERT) und Acetessigäther. Aus diesen Verss. ergiebt sich, dafs bei Einw. einer organischen Base auf Acetessigäther oder wahrscheinlich auf analoge Verbb. zuerst ein Additionsprod. gebildet und dann W. abgespalten wird. Bei einigen Basen sind die intermediären Additionsprodd. bei niedriger Temperatur einigermafsen beständig, während man bei anderen nur das Endprod. der Rk. kennt. Zu letzteren gehört das Phenylhydrazin, welches demnach auf Acetessigäther nach folgenden Gleichungen wirkt:

$$CH_3—CO—CH_2—CO_2C_2H_5 + C_6H_5—NH—NH_2 = CH_3—C(OH)(NH.NHC_6H_5)—CH_2—CO_2C_2H_5 = CH_3—\dot{C}(NH.NHC_6H_5)—\dot{C}H—CO_2C_2H_5 + H_2O.$$

Es scheint überhaupt folgender Satz zu gelten: Wenn eine Substanz HX unter Wasseraustritt auf Carbonyl einwirkt, so stellt die Wasserbildung nur das letzte Stadium der Rk. dar, indem zuerst durch Addition die Gruppe C(OH)X gebildet wird. W. kann nun auf fünf verschiedene Weisen austreten und so Oxime, ungesättigte Körper, Kondensationsprodd., Oxyde, Laktone entstehen. — Die Thatsache, dafs bei Einw. von Acetylchlorid auf Natriumdiacetessigäther ein Triacetessigäther nicht isoliert werden kann (Elion), während letzterer Körper aus Acetylchlorid und Natriumacetessigäther entsteht (NEF), erklärt sich nach Vf. folgendermafsen. Es bildet sich bei letzterer Rk. zuerst etwas Diacetessigäther, dann infolge der stärker sauren Eigenschaften im Vergleiche zum Acetessigäther durch Umtausch Natriumdiacetessigäther von der labilen Konstitution $(CH_3CO)_2{=}CNa—CO_2C_2H_5$, und nun setzt sich Acetylchlorid mit letzterem zu Triacetessigäther um, bevor dasselbe in die stabile Natroxylform übergehen kann. Letztere entsteht sogleich durch molekulare Umlagerung, indem das Metall zum Sauerstoff wandert, unter Bildung eines ungesättigten Körpers u. ist die gewöhnliche Form des Natriumdiacetessigäthers, aus welcher mittels Acetylchlorid der Triacetessigäther nicht erhalten werden kann. — Wie nach allen Thatsachen dem Acetessigäther die Formel $CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$ zukommt, so ergiebt sich aus den vorliegenden Versuchen für den Natriumacetessigäther die Formel $CH_3—CONa—\dot{C}H—CO_2C_2H_5$, u. kam PECHMANN (92. I. 737) bei dem vergleichenden Studium des Acetessigäthers mit dem Formylessigäther wohl nur in der Meinung, dafs der NEF'sche Beweis für die Struktur des Carbäthoxylacetessigäthers als Acetmethintricarbonsäureäther richtig sei, zu dem Schlufs, sowohl den Acetessigäther als auch das Natriumderivat desselben als ketonartige Verbb. anzusprechen. — Die Bildung des β-Acetoxylmethakrylsäureäthers u. die Einw. von Acetylchlorid auf Mukobromsäure gehen nach der negativ-positiven Hypothese des Vf's. nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$CH_3—\overset{CHO}{\overset{|}{C}}H—CO_2C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = CH_3—\overset{CH(OOCCH_3)_2}{\overset{|}{C}}H—CO_2C_2H_5 = CH_3—\overset{\dot{C}HOOCCH_3}{\overset{|}{\dot{C}}}—CO_2C_2H_5 + CH_3—CO_2H.$$

$$\begin{array}{l}\dot{C}Br-CHO\\ |\\ \dot{C}Br-CO_2H\end{array} + CH_3COCl = \begin{array}{l}\dot{C}Br-CH<^{OOCCH_3}_{Cl}\\ |\\ \dot{C}Br-CO_2H\end{array} =$$

$$\begin{array}{l}\dot{C}Br-CHOOC-CH_2\\ |\quad\quad >O\\ \dot{C}Br-CO\end{array} + HCl.$$

Ob Addition oder Substitution bei der Einw. von einem Halogen enthaltenden Reagens auf einen ungesättigten Körper, wie Natriumacetessigäther, stattfindet, wird von der relativen Positivität u. Negativität der ungesättigten Kohlenstoffe, von den addierenden Bestandteilen des Reagens und von der Affinität des Metalls zu dem Halogen abhängen. Eine die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome relativ negativer machende Änderung würde die Tendenz zur Addition vermindern, wenn die addierenden Bestandteile beide negativ sind, dagegen vermehren, wenn dieselben beide positiv sind. Im Natriumacetessigäther ist der positiv-negative Zustand der ungesättigten Kohlenstoffatome derartig, daſs z. B. bei Äthyljodid, das aus sehr verschieden positiven und negativen Komponenten besteht, oder bei Acetylchlorid, das aus zwei negativen, aber lose gebundenen Bestandteilen zusammengesetzt ist, Addition eintritt. Zwischen diesen liegt hinsichtlich der Festigkeit des Halogens der Chlorkohlensäureäther, bei welchem leichter die Substitution als die Addition statt hat und daher hauptsächlich der Körper $CH_2-\dot{C}OCOOC_2H_5-\dot{C}H-CO_2C_2H_5$ und in geringerem Maſse durch Addition und HCl-Abspaltung Acetmalonsäureäther gebildet werden. — Entsprechend den Acetessigätherverbb. kommen dem Formylcampher (I), dem Formylpropionsäureäther (II) und ihren Natriumderivaten folgende Formeln zu:

I. $C_8H_{14}\begin{array}{l}CH-CHO\\ |\\ CO\end{array}$ und $C_8H_{14}\begin{array}{l}\dot{C}-\dot{C}HONa\\ |\\ CO\end{array}$;

II. $\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CHO-CH-COOC_2H_5\end{array}$ und $\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ HCONa-\dot{C}-COOC_2H_5.\end{array}$

Überblickt man die bekannten Fälle der Desmotropie, so handelt es sich eigentlich nicht um einen beweglichen Wasserstoff (Laar), sondern um eine Atomlagerung, verursacht durch Störung des Gleichgewichtes im Molekül entweder infolge Ersatzes eines solchen Wasserstoffes durch eine verschiedene Verwandtschaft oder infolge Verb. einer Säure mit einem basischen Körper. Es liegen hier nicht desmotropische oder tautomere Körper, sondern nur desmotropische oder tautomere Derivate von Körpern vor, welche, sobald sie durch Substitution oder Entfernung der basischen, resp. sauren Bestandteile ihre früheren Zustände erhalten, durch Atomumlagerung zu ihren alten Konstitutionen zurückkehren. Für eine solche Erscheinung schlägt Vf., da mit Tautomerie, Desmotropie und Pseudoform schon gewisse theoretische Begriffe verbunden sind, den Namen Merotropie vor. (Jpr. [2.] **46**. 189—208. 9/8.) WACHTER.

Giulio Mopurgo, *Der Honig*. (Forts. v. **92**. II. 516.) Der Honig unterliegt Veränderungen infolge von Gärungen. Die alkoh. und essigsaure Gärung tritt nur bei starker Verd. des Honigs mit W. ein, am häufigsten beobachtet man die schleimige Gärung, deren Ursache noch nicht mit aller Sicherheit ermittelt wurde. Vf. neigt der Ansicht zu, daſs die Ggw. groſser Mengen von Bienenfragmenten die Hauptrolle spielt. Das Produkt der Gärung ist eine stark milchsäurehaltige, gummiartige, schleimige Substanz. Honig sollte stets auf Säuregehalt geprüft werden. 10 g Honig werden in 90 g W. gel., 3 Tropfen Phenolphtaleïn zugesetzt und die Lsg. mit $^1/_{10}$N.-NaOH-Lsg. titriert. Honig, welcher mehr als 6 ccm $^1/_{10}$N.-NaOH-Lsg. braucht, ist

zu verwerfen. — Andere Zerss. des Honigs beruhen in der Aufnahme verdorbener Nahrung durch die Bienen. — *Verfälschungen des Honigs.* Nach Angabe französischer Chemiker wird Honig verfälscht mit folgenden Stoffen: 1. Fll.: W. und Abkochung gelber Rüben; 2. Kohlehydrate: Glykose, Saccharose, Melasse, Mehle, Dextrin, reines und gedörrtes Mehl, Kastanien, Kartoffeln, Leguminosen; 3. Andere organische Stoffe: Seife, Leim, Glycerin, Saccharin, Tragantgummi; 4. Mineralische Stoffe: Erde, Sand, Mineralfarben. Die Entdeckung der Verfälschungsmittel bietet in der Regel keine Schwierigkeiten. Die Bestimmung der Glykose kann gewichtsanalytisch oder polarimetrisch nach erfolgter Dialyse nach HÄNLE geschehen. ALESSANDRINI gründet die Glykosebestimmung auf einen Gehalt von 6% $CaCl_2$ in der italienischen Handelsglykose, Saccharose dürfte am einfachsten nach HÄNLE's Verf. zu ermitteln sein; Stärke, Mehle, Dextrin bleiben beim Lösen des Honigs in A. zurück und sind dann nach bekannten Verff. leicht zu bestimmen. Seife erkennt man leicht am Geschmack, der Schaumbildung etc. Leim durch Fällen mit Gerbsäure; Glycerin und Saccharin bestimmt man wie im Wein oder Bier. Reiner Honig enthält 0,014—0,025% P_2O_5, Kunsthonig entweder gar keine P_2O_5 oder 0,085—0,107% (?). — Schliefslich weist Vf. noch darauf hin, dafs auch die mikr. Prüfung Anhaltspunkte für die Beurteilung der Reinheit des Honigs gewähren kann. (ZNH. **6**. 337—42. Görz.) HEFELMANN.

O. Hesse, *Bemerkungen über Carotin.* Auf die Mitteilung ARNAUD's (**87**. 669. 1080) hin, dafs Carotin ohne Ausnahme ein Begleiter des Chlorophylls sei, versuchte Vf. fortgesetzt das Carotin aus der Coca darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Ob die Formel des Carotins die von ARNAUD gefundene $C_{26}H_{38}$ ist, mufs eine erneute Untersuchung feststellen. ZEIS hatte die Formel nC_5H_8 angenommen. Da sicher in den grünen Teilen der einen oder anderen Pflanze dem Carotin sich ähnlich verhaltende Farbstoffe vorkommen dürften, so wird der von ARNAUD benutzten kolorimetrischen Bestimmung des Carotins nur dann ein Wert beizumessen sein, wenn die fragliche Färbung der CS_2-Lsg. nachweislich ausschliefslich vom Carotin herrührt. (A. **271**. 229—30. 11/8. [6/7.].) WACHTER.

P. Juillard, *Über Indigotri- und tetrasulfosäure.* Vf. erhält ein Gemisch der bisher unbekannten Indigotri- und -tetrasulfosäure durch vorsichtiges Eintragen von 20 g Indigblau in 500 g rauchende Schwefelsäure von 30% Anhydrid, worin es sich mit eigentümlich purpurblauer Farbe auflöst. Die aus dem unl. Barytsalze erhaltenen freien Säuren werden am besten aus siedendem Eg. umkrystallisiert. Sie sind l. in W., A. und h. Eg., die wss. Lsg. wird durch NaCl gefällt. Der Farbstoff ist in seiner Nuance vom Indigkarmin verschieden und wahrscheinlich identisch mit dem von BOILLEY (Dict. Wurtz. **2**. 97) durch Einw. von Natriumdisulfat auf Indigo erhaltenen Produkt. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure entstehen scheinbar Isatinmono- und -disulfosäure, welche Seide auf dem Wasserbade mit einem eigentümlichen, rötlichen Blau färben. (BPar. [3.] **7**. 619—21. 20/8.) MUHLERT.

F. A. Flückiger, *Zur Kenntnis des Chinioidins.* F. W. SERTÜRNER entdeckte in den Chinarinden 1829 neben den kryst. Basen Chinin und Cinchonin nicht kryst. Basen, von denen er das Chinoidin näher beschreibt. Unter diesem Namen sind nicht immer gleiche Substanzen in manche Pharmakopöen aufgenommen worden. SERTÜRNER erwähnte, dafs Chinoidin mehr Säure aufnehme als Chinin, mithin ein geringeres Molekulargewicht als dieses zeige. Chinioidin ist nach DE VRIJ kein Zersetzungsprodukt des Chinins, und es ist nicht identisch mit dem *Chiniretin* Vfs., DE VRIJ fand es vielmehr gerade in sehr geringen Chinarinden, die keine kryst. Alkaloide enthielten. KOPPESCHAAR fand nun jüngst in den Mutterlaugen der Alkaloidtartrate von Cinchon. Ledgeriana neben Cinchonin amorphes Alkaloid, das ein gröfseres Sättigungsvermögen für Säure besafs als Chinin, entsprechend den Angaben SER-

TÜRNER's. Das Molekulargewicht dieser Base berechnet sich auf 238. (ApZ. 7. 436. Bern.) HEFELMANN.

O. Hesse, *Zur Kenntnis der Cocablätter.* Von den fünf vorkommenden Arten von Cocablättern kommen besonders im Handel vor: 1. Die breitblättrige Coca aus Peru u. Bolivien, von Erythroxylon Coca, Lamarck. — 2. Die schmalblättrige Coca aus dem nördlichen Peru (Trujillococa), von Erythroxylon Coca var. novagranatense Morris. — 3. Die schmalblättrige Coca von Java, von Erythroxylon Coca var. Spruceanum Burck (gegen 20 000 kg im vorigen Sommer im Handel). — Gefunden wurden in den Cocablättern folgende Substanzen: 1. *Cocain* (Benzoylecgoninmethylester nach EINHORN), $C_{17}H_{21}NO_4$, anscheinend in allen Cocasorten, fast frei von anderen Alkaloiden in der Coca aus Peru u. Bolivien (s. o. 1). — Cocain wird beim Kochen mit W. oder verd. A. in Benzoylecgonin, $C_{16}H_{17}NO_5 + 4H_2O$ (F. 92° und nicht 86 bis 87°, GIESEL und LIEBERMANN) und Methylalkohol gespalten. — Derivat: *salzs. Anhydroecgonin*, $C_7H_{13}NO_2.HCl$ (F. 238—240° des entwässerten Salzes, $[\alpha]_D = -62{,}7°$ bei p = 3, t = 15°), aus salzsaurem Ecgonin durch Erhitzen (140—160°) mit 25%ig. Schwefelsäure. — 2. *Cinnamylcocain*, $C_{19}H_{23}NO_4$ (F. 121°, Krystalle aus h. A., in Übereinstimmung mit LIEBERMANN) erheblich in Trujillococa, namentlich in Javacoca und Coca aus Britisch-Indien. — Derivate: a. *Salzsaures Salz*, $C_{19}H_{23}NO_4.HCl + 2H_2O$ (F. 176° bei entwässertem Salze, glasglänzende Blätter aus W.; $[\alpha]_D = -104{,}1°$ in wss. Lsg.). — b. *Goldsalz* (F. 156°, gelbe Nadeln). — c. *Jodmethylat*, $C_{19}H_{23}NO_4.CH_3J$ (weiße Nadeln aus A.). — 3. *Cocamin*, $C_{19}H_{23}NO_4 + {}^1/_2H_2O$ (weißer, mikrokrystallinischer, flockiger Nd. aus der essigsauren Lsg. mittels NH_3 u. PAe.), in allen Cocasorten, besonders in Pariser Coca, Trujillococa, javanischer und ostindischer Coca. — Cocamin giebt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure *Ecgonylcocasäure*, $C_{27}H_{29}NO_6$ (gelbliche, weiße Flocken), und diese zerfällt beim weiteren Erhitzen in *Cocasäure*, $C_{18}H_{16}O_4$ (F. 266—267°, farblose Blättchen; nach LIEBERMANN F. 274°) und Ecgonin. Schmelzen der Cocasäure mit KOH führt zu *β-Cocasäure*, $C_{18}H_{16}O_4$ (F. 189°, farblose Nadeln). — 4. *Isococamin* (*δ*-Isatropylcocain, *β*-Truxillin, LIEBERMANN und DRORY **89**. I. 589), $C_{19}H_{23}NO_4 + {}^1/_2H_2O$, anscheinend in allen Cocasorten, besonders in der Trujillococa. — Isococamin ist jener Bestandteil des von LIEBERMANN (**88**. 1310) Isatropylcocain genannten Basengemenges, welcher bei der Spaltung durch Salzsäure im wesentlichen die baryt- oder kalkunlösl. Säurepartie liefert. Die analog der Cocasäure gewonnene Isococasäure, $C_{18}H_{16}O_4$ (F. 200 bis 201°) wird durch schm. Kalihydrat in *β-Isococasäure* (*δ*-Truxillsäure), $C_{18}H_{16}O_4$ (F. 172°) verwandelt. — 5. *Homococamin* (von ähnlicher, wenn nicht gleicher Zus. wie Cocamin) in kleiner Menge in südamerikanischer Coca, ausgenommen in der von Venezuela, giebt bei der Spaltung mit Salzsäure *Homococasäure*, $C_9H_8O_2$ (F. 150°, Nadeln aus W., A., Ä.). Letztere bildet keine krystallisierenden Salze. — 6. *Homoisococamin* (konnte ebensowenig wie Homococamin isoliert werden), Spuren in südamerikanischer Coca, giebt mit Salzsäure gespalten *Homoisococasäure*, $C_9H_8O_2$ oder (?) $C_{18}H_{16}O_4$ (F. 162°, farblose Nadeln, l. in Ä., sll. in A., Eg.; etwas l. in h. W.). — 7. *Benzoylpseudotropeïn*, $C_{15}H_{19}NO_2$ (F. 48°, nach LIEBERMANN F. 49°, farblose, fettglänzende Tafeln aus Ä.), in der Javacoca, wird durch Salzsäure in Benzoësäure und *Pseudotropin*, $C_8H_{15}NO$ (F. 108°, farblose Prismen aus Chlf., in Übereinstimmung mit LIEBERMANN) gespalten. Dieses Pseudotropin ist mit dem Pseudotropin LADENBURG's nicht identisch, weshalb letzteres vom Vf. Oscin genannt wird. — 8. Amorphe, noch nicht näher ermittelte Basen in der Javacoca und wohl in noch anderen Cocasorten. — 9. *Cocagerbsäure* (NIEMANN) in der breitblättrigen Coca aus Peru u. Bolivien, wohl auch in anderen Sorten. — 10. *Carotin*, in einer Boliviacoca (Krystallblätter, morgenrot im durchfallenden Licht, dunkelrot bis stahlblau metallglänzend im reflektierten Licht) (s. auch folgende Abhandlung). — 11. *Cocetin*, $C_{17}H_{22}O_{10} + 2H_2O$ (dem Quercetin ähnlich, von WARDEN ebenfalls Cocagerbsäure genannt), in

der Coca aus Britisch-Indien. — 12. *Palmityl-β-amyrin*, $C_{46}H_{80}O_2$ (F. 75°, farblose, kuglige Massen, ll. in Ä., Chlf., PAe. etc.; $[\alpha]_D = +54{,}5°$ in der Benzollsg.), in südamerikan. u. javanischer Coca. — 13. *β-Cerotinon*, $C_{53}H_{106}O$ (F. 66°; weifse Blättchen, zll. in sd. A., sd. Ä., sd. PAe.), ein Keton, in südamerikanischer u. javanischer Coca. — 14. *Myristyl-β-amyrin*, in javanischer Coca. — 15. *Cerin* (Cerotinsäurecerylester), in javanischer Coca. — 16. *Oxycerotinsäure*, $C_{27}H_{54}O_3$ (F. 82°, mikr. Schüppchen aus h. A., bei höherer Temperatur Wachsgeruch), findet sich in Verb. mit einem (?) Alkohol in javanischer Coca, wird beim anhaltenden Erhitzen (100°) mit Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von W. in *Cerotolsäure*, $C_{27}H_{52}O_2$ (F. 70°, kurze Prismen, zll. in k. Ä., PAe.) umgewandelt. — Die Substanzen 12—16 sind Bestandteile des aus den Cocasorten gewonnenen Wachses. — *Isococaïn* (Rechtscocaïn) (LIEBERMANN) und *Hygrin* (WÖHLER) waren nach Vf. in den Cocasorten nicht vorhanden. — (A. **271**. 180—228. 11/8. [6/7.].) WACHTER.

Marino Zucco, *Über das Chrysanthemin*. Das vom Vf. aus den Blüten von Chrysanthemum cinerariae folium (Insektenpulver) durch Ausziehen mit sd W., Versetzen des konz. Filtrates mit neutralem u. basischem Bleiacetat, Behandeln mit H_2S (Pb entfernt), Verjagen der Essigsäure mittels Schwefelsäure, Reinigen mit Tierkohle, Fällen mit überschüssigem Kaliumwismutjodid, Zersetzen des roten, krystallinischen Nd. mit H_2S-Wasser, Verjagen von HJ, Behandeln mit Bleicarbonat u. schliefslich mit Silberoxyd aus dem letzten Filtrat gewonnene *Chrysanthemin* (I), $C_{14}H_{28}N_2O_3$ (*sirupartige*, über H_2SO_4 im Vakuum krystallin. erstarrende Masse, sll. in W., A., unl. in Ä., Chlf., zweisäuriges Alkaloid, gegen Lackmus alkal. Rk.; optisch inaktiv; physiologisch unschädlich), bildet mit Säuren in W. l. Salze, z. B. das neutrale und saure HCl-Salz (Nadeln, ll. in W. u. A.). Das Goldsalz u. das Wismutchrysanthemjodid sind unl. in W. u. A. — Chrysanthemin giebt mit CH_3J (Erhitzen, Röhre) die Verb. $C_{16}H_{34}N_2O_3$, wird zu *Oxychrysanthemin* (II) (sirupartige, im Vakuum krystallin. erstarrende Masse, wss. Lsg. von saurer Rk.; zweisäurige Base, liefert mit Säuren und Alkalien in W. u. A. l. Salze) oxydiert und durch Erhitzen mit konz. Alkalien nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{28}N_2O_3 + 4KOH + H_2O = \underset{\text{Hexahydropyridin-carbonsaures Kalium.}}{HNC_5H_9.CO_2K} + N(CH_3)_3 +$$

$$\underset{\gamma\text{-Oxybuttersaures Kalium}}{CH_2OH-CH_2-CH_2-CO_2K} + K_2CO_3 + 4H_2$$

gespalten. Bei Anwendung von verd. Kalihydratlsg. entsteht hierbei ein Zwischenprod. nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{28}N_2O_3 + KOH = C_{11}H_{20}NO_4K + N(CH_3)_3.$$

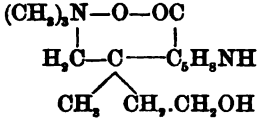
Selbst durch sd. konz. Säuren erfolgt keine Zersetzung, dagegen durch W. bei höherer Temperatur nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{28}N_2O_3 + H_2O + H = \underset{\text{Hexahydropyridincarbonsäure}}{HNC_5H_9CO_2H} + N(CH_3)_3 + \underset{\text{Amylglykol}}{C_5H_{10}(OH)_2};$$

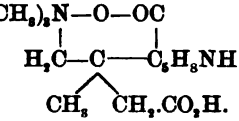
$$C_{14}H_{28}N_2O_3 + H_2O + H = \underset{\text{Dioxyalylpiperidin.}}{(HO)_2C_5H_{11}C_5H_8} + N(CH_3)_3 + CO_2.$$

Oxychrysanthemin ergab bei der Spaltung mit konz. Alkalien statt der Oxybuttersäure Bernsteinsäure, sonst war dieselbe jener des Chrysanthemins analog.

I



II



(RPha. **3**. 67. 31/8. Bolletino Chimico Farmac. 1892. XXXI. 203.) WACHTER.

Y. Shimoyama und **H. Ono**, *Über das Vorkommen des Thymols im ätherischen Öle von Mosula japonica.* Die japanische Labiate Mosula japonica riecht nach Thymol, erreicht kaum eine Höhe von 3 dm u. findet sich nur spärlich. 3,8 kg der im Juli gesammelten und getrockneten Pflanzen ergaben bei der Dest. mit W. 81,01 g d. i. 2,13% äther. Öl (bräunlichrote Fl. von schwachem Thymolgeruch, $D^{17.5}$. 0.920, linksdrehend), das beim Schütteln mit starker Natronlauge in eine nach Cymen riechende ölige Fl. (K. 170—180° Hauptfraktion) u. eine wss. Lsg. geschieden wurde. Letztere wurde durch Einleiten von CO_2 bis zur Sättigung wiederum in zwei Schichten gesondert, von welchen die obere ölige bei —15,5° zu einer krystallin. Masse erstarrte und sich als *Thymol*, $C_{10}H_{14}O$ (F. ca. 50°, farblose, sechsseitige Tafeln aus absol. A.; 44% des äther. Öles), erwies. (ApZ. **7**. 439—40. 31/8. Tokio [Japan]. Pharm. Inst. d. Kais. Univ.) WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Nathan, *Die Bedeutung der Hefenreinzucht für die Obstweinbereitung.* Die unvollständige Vergärung der Obstmoste bei dem gewöhnlichen Verfahren der Weinbereitung hat nach Vf. einmal seinen Grund in dem grofsen Zusatz von W., wodurch der N-Gehalt des Mostes bedeutend verringert wird, und wodurch die Hefe dann Mangel an einem wichtigen Nährstoff leidet, sich nur schwach entwickelt u. weniger Zucker zersetzt, als vorhanden ist. Zweitens spielt auch die Art der Gärungserreger eine Rolle, da auf den süfsen Früchten sich der nur mit schwacher Gärfähigkeit begabte Saccharom. apiculatus befindet. Wurde Apfelmost mit einer aus Steinberg stammenden Reinzuchtweinhefe vergoren, aufserdem aber noch N-haltige Nährstoffe (Ammoniumsalze) hinzugefügt, so konnten 2% A. mehr erzielt werden, als bei dem üblichen Verf. Besonders zu empfehlen ist das Ammoniumtartrat (15—20 g pro Hektoliter Most). Das Ammoniak wird in diesem Falle völlig zur Ernährung der Hefe aufgebraucht. Bei Salmiak hingegen bleiben noch geringe Mengen Chlor im Weine. Der mit Weinhefe erhaltene Apfelwein hatte einen weinähnlichen, angenehmen Geschmack. (Gartenflora 1891. 267; CBk. **12**. 97—98.) PROSKAUER.

E. Giltay und **J. H. Aberson**, *Methode zur Prüfung von Filtereinrichtungen, wie die Chamberland-Bougies.* Der hierbei angewandte Apparat sollte es ermöglichen, ein unbestimmtes Quantum W. mittels Filterkerzen zu filtrieren und von Zeit zu Zeit etwas von dem Filtrate in Nährbouillon überzuführen, ohne dafs auf andere Weise, als durch die Wände der Kerzen hindurch Keime in die Nährbouillon geraten konnten. Die Kerzen werden mit einem weiten Glascylinder verbunden, der seitlich in verschiedener Höhe 4 Knieröhren trägt. An diese sind mit zwei Tuben versehene Reagiercylinder mit Nährbouillon angebracht. Das Ganze steht mit einer Saugpumpe in Verb. Man kann im Apparat ein Vakuum herstellen, so dafs das Filtrat zunächst den weiteren Cylinder füllt und von da dann nach und nach in beliebiger Menge in die kleineren Bouillonröhrchen eintreten kann. In diesen wird dann die Entw. der Keime, welche nur durch die Wandungen der Filter eingedrungen sein können, beobachtet. (CBk. **12**. 92—95. Wageningen. Reichslandw. Schule.) PROSKAUER.

Hugo Laser, *Bericht über die bakteriologische Untersuchung des Königsberger Wasserleitungswassers in der Zeit vom Dezember 1890 bis Dezember 1891.* Das Königsberger Leitungswasser ist durch Sand filtriertes W., dessen Keimgehalt bei 71 Proben zwischen 11—6720 schwankte. Im allgemeinen sind meist über 150 Keime pro Kubikzentimenter beobachtet worden. Nach jedem starken Regenfalle und bei Eintritt von Tauwetter fand eine starke Zunahme der Keimzahl statt. Die grofsen Mengen der Bakterien im Leitungswasser von Königsberg führt Vf. einmal auf die Ver-

wendung eines ungleichmäfsig feinen u. humushaltigen Sandes zurück, ferner blieben einige Filter sehr lange (bis 39 Tage) im Betrieb, und mufste infolge dessen der Filterdruck sehr hoch (bis 300 mm) gesteigert werden. Ein besseres Resultat würde sich ergeben, sobald man das Rohwasser durch Legung wasserdichter Röhren vor Verunreinigung von den angrenzenden Feldern schützt und es in Sedimentierungsbecken leitet, bevor es auf die Filter gelangt. Auch müfste für besseren Sand gesorgt werden. (Vortrag im Verein für wissensch. Heilk. Königsberg in Pr. [7/3.]; CBk. **12**. 102—3.) PROSKAUER.

V. u. A. Babes, *Über ein Verfahren, keimfreies W. zu gewinnen.* Die Filtration des W., auch diejenige durch Hausfilter, ist eine unsichere. Sandsteinfilter (vgl. ESMARCH, **92**. II. 97), sowie das MAIGNEN'sche Filter liefern ein keimreicheres W., als das unfiltrierte W. ist. Die BREYER'schen Mikromembranen halten zwar eine kurze Zeit hindurch die Bakterien zurück, doch sind sie schwerer zu behandeln, als Porzellan- u. Kieselguhrfilter. Vff. empfehlen daher die Reinigung von W. durch Fällen der „corpusculären Elemente mittels hierzu geeigneter Substanzen". So konnte durch Zusatz von Alaunpulver (3—6 auf 20—40 l W.) nach Sedimentierung ein völlig klares und keimfreies W. erzielt werden. Auch die MAIGNEN'sche Mischung von ungelöschtem Kalk, Natriumcarbonat und Alaun (?) ergab das gleiche Resultat, sobald man 0,5 g desselben zu 1 l zusetzt und das W. nicht über 24 Stunden stehen läfst. 0,3 g des Maignenpulvers ist nicht im stande, das W. zu sterilisieren, was aber wohl gelingt, wenn man noch aufserdem 0,01 Eisensulfat hinzufügt. Günstig waren die Resultate ebenfalls bei Anwendung von Kreidepulver und der entsprechenden Menge H_2SO_4, was noch eine Imprägnierung des W. mit CO_2 zur Folge hatte. Es beruht diese Erscheinung auf einem einfachen Sedimentierungsprozefs. Schliefslich kann zum Keimfreimachen der ANDERSON'sche Apparat (PIEFKE **87**. 1152) benutzt werden.

Für die Sterilisierung und Klärung des W. mittels Alaun geben Vff. folgenden Apparat an. Ein 20—40 l fassendes, einem ERLENMEYER'schen Kolben ähnliches Zinkgefäfs enthält am Boden eine mit einem Hahnrohr versehene Öffnung; das Rohr reicht ca. 5 cm über dem Boden. Das W. in dem Gefäfse versetzt man mit 3—6 g Alaunpulver, rührt gut durch (mittels eines durchlöcherten Mischflügels), verschliefst das Gefäfs gut und läfst sedimentieren. Das W. kann dann durch den Hahn entnommen werden. — Vff. beabsichtigen, diese Erfahrungen auch für die Wasserversorgung im Grofsen nutzbar zu machen. (CBk. **12**. 132—38. Bukarest. Pathol. und bakter. Inst.) PROSKAUER.

P. Kaufmann, *Ein einfaches Verfahren zum Nachweis der Tuberkelbacillen im Auswurf.* Das auf dem Deckglas in einer der üblichen Weisen fixierte Präparat wird mit h. Carbolfuchsin gefärbt u. sodann in sd. oder 98—99° h. W. ca. 3 Minuten lang hin und her geschwenkt. Hierdurch verlieren die meisten Bakterien, mit Ausnahme der Tuberkelbacillen, ihre Farbe, und man kann sofort das Präparat mkr. betrachten. Die Tuberkelbacillen erscheinen dann dunkelrot auf grauweifslichem Grunde. Die Schicht auf dem Deckglase mufs eine möglichst dünne sein, und die Behandlung mit sd. W. nur so lange geschehen, dafs gerade noch auf dem Deckglase ein schwacher rosiger Schimmer bleibt. Bei tuberkulösem Gewebe ist die Methode nicht anwendbar. Zum Nachweise von Leprabacillen kann dieselbe aber ebenfalls benutzt werden. (CBk. **12**. 142—43. Cairo.) PROSKAUER.

A. A. van Senus, *Zur Kenntnis der Kultur anaërober Bakterien.* Vf. benutzte hierzu U-förmig gebogene Röhren, die sich aber nicht für die mkr. Betrachtung der Kolonien eignen. Sonst ist das Verf. im allgemeinen das auch gewöhnlich ausgeübte. (CBk. **12**. 144—45. Kralingen.) PROSKAUER.

H. Buchner, *Über den Einfluſs des Lichtes auf Bakterien. II.* (**92**. II. 224) Vf. zeigt an einer Typhus-Agar-Platte, welche auf der Unterfläche mit Buchstaben

von schwarzen Papier beklebt war u. dann belichtet wurde, wie nur an den Stellen, welche durch das Papier vor den Sonnenstrahlen geschützt waren, die Typhuskolonien wuchsen, während der andere Teil der Platte steril blieb. (CBk. **12**. 217—19.) PROSK.

Justyn Karliński, *Zur Kenntnis der Verteilung der Wasserbakterien in grofsen Wasserbecken.* Vf. untersuchte diese Verteilung an dem 17 m tiefen grofsen Borke-See im Bezirke Konjica. Der Bakteriengehalt des Wasserspiegels war ein ungleichmäfsiger; in der Nähe des Ufers war derselbe viermal so grofs (16000 Keime), als 200 m von diesem entfernt; W. aus der Mitte des Sees enthielt nur 3000 Keime pro Kubikzentimeter. Mit der Tiefe nahm der Bakteriengehalt ab und betrug bei 5 m Tiefe in der Mitte nur 1000 Keime pro Kubikzentimeter. Bei 10 m Tiefe waren in den seltensten Fällen mehr als 600 Keime, und bei 12—16 m Tiefe kaum 200—300. Diese Unterss. wurden auch auf die Feststellung der Bakterienspezies ausgedehnt. Dagegen enthielt das W. vom Grunde des Sees nicht selten 6000 Keime im Kubikzentimeter. (CBk. **12**. 220—23.) PROSKAUER.

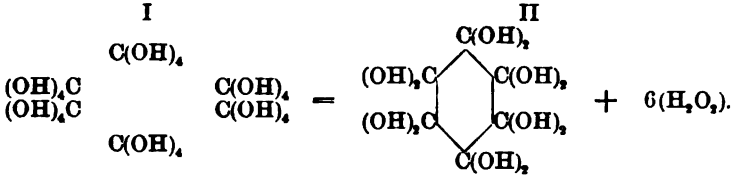
Physiologische Chemie.

B. Börner, *Bestandteile der Blüten von Arnica montana.* In den Blüten wurde gefunden: 1. *Arnicin*, $C_{12}H_{22}O_2$ (F. 40°, K. 83°, mikrokrystallin., rotgelbe, bezw. goldgelbe Masse aus sehr konz. Acetonlsg., zerfliefst an der Luft, ll. in Ä., A., Bzl., Aceton; unl. in W., Kalkwasser, Alkalien), wesentlicher Bestandteil (ca. 4%). — 2. *Dextrose.* — 3. *Apfelsäure.* — 4. Fett, bestehend aus den *Glycerinestern* der *Laurin-* und *Palmitinsäure* u. aus einem *Kohlenwasserstoff* (F. 60°, krystallin., perlmutterglänzende Masse aus sd. Aceton; ca. 0,1%) der Reihe C_nH_{2n+2}. (ApZ. **7**. 441. 31/8. Erlangen. Inaug.-Diss.) WACHTER.

P. Klemm, *Aggregationsvorgänge in Crassulaceenzellen.* Es handelt sich hierbei um Mitteilungen BOKORNY's, über die allerdings nur zum Teil, soweit sie in den Rahmen dieses Blattes fielen (vgl. **89**. I. 810), auch hier berichtet worden ist. Der Vorgang, der in Frage kommt, ist das plötzliche Erscheinen von Kügelchen im Innern mancher Zellen bei Behandlung mit basischen Stoffen, wie Ammoniak, Caffein und anderen Alkaloiden. Nach Ansicht des Vfs. ist hierbei BOKORNY ein Beobachtungsfehler untergelaufen u. zwar wesentlich insofern, als diese Ausscheidungen von Kügelchen oder Körnchen nicht im Protoplasma, sondern ausschliefslich im Zellsafte eintreten. Was den Stoff der Ausscheidungen anbetrifft, so werden sie von BOKORNY für aktives Albumin erklärt. Vf. hat an den Ausscheidungen keine Eiweifsreaktionen erhalten können und findet überhaupt die Beweisführung BOKORNY's auch in dieser Beziehung fraglich. Fest steht nur nach dem Vf., dafs die Ausscheidungen mit Kaliumdichromat u. Eisenvitriol die Rkk. geben, die allgemein als Gerbstoffreaktionen gelten. Da der Zellsaft reich an Gerbstoff ist, ist das begreiflich, während man das nicht behaupten könnte, wenn die Ausscheidungen im Plasma lägen, da Gerbstoff die lebende Vakuolenwand nicht passiert. Ferner ist die Beteiligung von Phloroglucin gewifs, vorausgesetzt, dafs die mit dem LINDT'schen Reagens, das zum Nachweis angewandt wurde, erhaltenen Resultate nur eindeutig sind. (Bot. **10**. 237—42. 20/6.) SACHSSE.

E. Crato, *Die Assimilation und die damit verbundene Sauerstoffausscheidung.* Vf. nimmt an, dafs in der Kohlensäure der Anstofs zur Reduktion durch das Bestreben der C-Atome, sich untereinander zu binden, vorhanden ist, der durch die durch das Licht gesteigerten Molekularbewegungen des Plasmas und durch den in der Pflanzenzelle vorhandenen Saftdruck von ca. 5 Atmosphären unterstützt wird. Man ist ferner berechtigt, anzunehmen, dafs sich in der Pflanzenzelle die normale

Kohlensäure $C(OH)_4$ findet. Denkt man sich 6 Mol. $C(OH)_4$ neben einander, so können zwei benachbarte Moleküle je eine Hydroxylgruppe ausscheiden, und die dadurch frei werdenden Affinitäten zur Bindung der C-Atome benutzt werden. Aus dem Schema I wird dann II.



Man erhält somit einen sekundären Benzolring mit zwei Phenolhydroxylgruppen an jedem C-Atom und 6 Wasserstoffsuperoxydmoleküle. Nun ist aber bekannt, dafs Phenolgruppen leicht reduzierbar sind u. andererseits H_2O_2 leicht reduzierbare Körper unter O-Ausscheidung reduziert u. nicht oxydiert. Es wird daher an jeder der sechs $C(OH)_2$-Gruppen des obigen Schemas folgende Rk. eintreten:

$$C(OH)_2 + H_2O_2 = C(OH)H + 2O + H_2O,$$

und die hypothetische Verb. $[C(OH)_2]_6$ verwandelt sich damit in $C_6H_6(OH)_6$. Dieser Körper würde dem Inosit nahestehen; er besteht entweder weiter, oder wird ebenfalls mit Hilfe der Energiezufuhr, die die Sonne an die Plasmamoleküle abgiebt, entweder durch eine Atomumlagerung gesprengt, wodurch Kohlehydrate entstehen, oder durch Wasserabspaltung in ein gewöhnliches Phenol übergeführt. Bei der Sprengung giebt die eine $=C-\overset{OH}{\underset{H}{}}$-Gruppe des Ringes ein H an die benachbarte ab und wird dadurch zu $-C\equiv\overset{O}{\underset{H}{}}$, während aus der benachbarten Gruppe durch Aufnahme von Wasserstoff $-C\equiv\overset{OH}{\underset{H_2}{}}$ wird. Der ganze Ring verwandelt sich somit in:

$$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COH.$$

Diese Formel ist aber die Grundformel für die Kohlehydrate, speziell Traubenzucker. Durch Wasserabspaltung kann ferner aus dem Ring $C_6H_6(OH)_6$ ein Phenol, am häufigsten wohl Phloroglucin entstehen. Diese Anschauung entspricht den Thatsachen insofern, als erstens für je ein aufgenommenes CO_2 ein Volum O_2 entweicht, und ferner, als die ersten Assimilationsprodukte, Kohlehydrate und Phenole, zwei wesentliche Bestandteile der Pflanzenzelle darstellen. Auch auf die weite Verbreitung des Inosits im Pflanzenreiche weist Vf. zum Schlufs hin. (Bot. **10**. 250—55. 20/6. Kiel. Bot. Inst.) SACHSSE.

L. Géneau de Lamarlière, *Assimilation von Pflanzen, die im Lichte und die im Schatten sich entwickelt haben.* Die Struktur der Blätter bei Individuen derselben Art, die sich im Lichte u. im Schatten entwickelt haben, ist verschieden. Bei einem grofsen Baume haben die Blätter der Peripherie eine andere Beschaffenheit als die Blätter im Innern des Laubdaches, und zwar enthalten die ersten mehr Chlorophyll als die letzten. Hiernach ist es auch wahrscheinlich, dafs das Verhalten der Blätter bei der Assimilation verschieden ist. Die Verss. des Vfs. zeigen nun, dafs diese Verschiedenheit thatsächlich vorhanden ist. Die Intensität der CO_2-Zers. ist unter denselben äufseren Bedingungen für die Blätter derselben Art verschieden, je nach den Bedingungen, unter denen sie sich entwickelt haben. Die Blätter, die sich im Lichte entwickelt haben, zers. mehr CO_2 als Blätter, die im Schatten erwachsen sind. (Cr. **115**. 368—70. [29/8.*].) SACHSSE.

B. Frank, *Die auf den Gasaustausch bezüglichen Einrichtungen und Thätigkeiten der Wurzelknöllchen der Leguminosen.* Nach den bisherigen Unterss. der

Wurzelknöllchen schrieb man denselben eine Korkhaut zu, womit ein ziemlicher Abschluſs nach auſsen verbunden sein muſste. Allerdings besitzen die Wurzelknöllchen speziell der Erbse ein aus Korkzellen bestehendes Hautgewebe, das aber eine eigentümliche Einrichtung insofern hat, als alle Korkzellen luftführende Intercellulargänge zwischen sich haben, die mit der Auſsenluft in direkter Kommunikation stehen, wie es in den Lentizellen der Fall ist. Das System der luftführenden Intercellulargänge geht durch die Korkhaut und durch das Rindengewebe bis an die Auſsenseite des Meristems. Das Meristem besitzt keine luftführenden Intercellulargänge, dagegen treten diese wieder in dem ganzen Bakteroidengewebe von der Region an auf, wo dasselbe aus dem Meristem hervorgeht. Um zu erfahren, ob diese Luft von auſsen aus dem Erdboden in die Knöllchen eindringt, oder ob sie aus den Zellen derselben entbunden und abgeschieden wird, erzog Vf. Erbsenpflanzen in Wasserkultur ohne Zusatz von N-Verbb., aber mit etwas Zusatz von Erbsenboden zur Impfung. Die Knöllchen entstanden hier in W. und die Wurzeln waren nie mit Luft in Berührung gekommen, trotzdem enthielt die ganze Oberfläche derselben Luft im Gewebe. Hieraus geht hervor, daſs bei der Entstehung der Knöllchen unter W. die darin enthaltene Luft von der Pflanze selbst ausgeschieden werden muſs. Diese Durchlüftungsräume des Hautgewebes könnten, einmal entstanden, später als beständige Einzugswege der Luft von auſsen funktionieren. Indes geht aus den obigen anatomischen Unterss. hervor, daſs an eine direkte Luftzuleitung zu dem Bakteroidengewebe, in dem sich ja gerade die Eiweiſsmassen bilden, kaum zu denken ist, da dieses Gewebe so gut wie gänzlich auſser Luftkommunikation mit der Rinde und der Auſsenwelt sich befindet. Fragt man sich, wie die Luft, welche von den Knöllchen ausgeschieden wird, eigentlich entsteht, so kann man erstens an CO_2 als Atemprod., zweitens aber auch daran denken, daſs in jedem W., das die Pflanzen von auſsen aufnehmen, atmosphärische Gase aufgelöst sind, die auch wieder abgeschieden werden können. Aus verschiedenen Beobachtungen scheint hervorzugehen, daſs die Luft weder rein aus CO_2 noch rein aus O bestehen kann, sondern mindestens sehr reich an N sein muſs.

Um den Gasaustausch der lebenden Wurzelknöllchen zu verfolgen, wurden von einer gröſseren Zahl Pflanzen die Wurzelknöllchen gesammelt und über Quecksilber mit einem bekannten Luftvolumen abgeschlossen. Hierbei zeigte sich, daſs Stickstoff ausgeschieden wurde, gleichzeitig aber auch der Sauerstoff absolut zugenommen hatte. Die richtige Deutung dieser auffallenden Erscheinung scheint nur durch die Annahme gefunden werden zu können, daſs die Entbindung von N und O aus den Knöllchen kein normaler Lebensakt, sondern das Anzeichen eines beginnenden Absterbens und der damit verbundenen stofflichen Rückbildung ist. Es geht dies auch daraus hervor, daſs auch noch gewisse N-haltige Verbb. entstehen, die offenbar Zersetzungsprodukte sind. Erstens konnte etwas Ammoniak nachgewiesen werden, zweitens hatte die ausgeschiedene Luft einen entsetzlichen Leichengeruch, es hatten sich also Skatol und Indol gebildet. Daſs dabei auch CO_2 gebildet wird, kann nicht befremden. Anfänglich ist dieselbe sicher Atmungsprod., später unzweifelhaft Prod. der Fäulnis.

Die vorstehenden Mitteilungen lassen erkennen, daſs die Wurzelknöllchen der Leguminosen hinsichtlich ihrer Lebensthätigkeit überaus empfindliche Organe sind, die nur im ungestörten Verbande mit der Pflanze normal arbeiten, denn wenn sie von ihr getrennt werden, so tritt, ohne daſs sie selbst im geringsten verletzt worden wären, schon nach wenigen Stunden ein völliger Umschwung in ihrer Thätigkeit ein, und zwar in dem Sinne, daſs die gebildeten organischen N-Verbb. wieder zum Teil zerfallen und ihr N wieder in den elementaren Zustand zurückkehrt und entweicht. Hieraus ist zu entnehmen, daſs es nicht gelingen dürfte, die normalen Prozesse, die sich in den Wurzelknöllchen abspielen, für sich allein und ohne Mitwirkung der ganzen Pflanze dem Experimente zugänglich zu machen. Der Stoffwechsel, den die

Knöllchen im Verbande mit der Pflanze zeigen, mufs ein anderer sein, als derjenige der isolierten Knöllchen. Es wäre also immerhin möglich, dafs die Knöllchen im Verbande mit der Pflanze direkt N absorbierten, allein davon lassen direkte Beobachtungen unmittelbar nach der Abtrennung der Knöllchen nichts erkennen, wozu freilich die Zeit bei dem rasch eintretenden Umschwunge in der Thätigkeit dieser Organe wohl zu kurz ist. (Bot. **10**. 271—80. 20/6. Berlin. Pflanzenphysiol. Inst. d. landw. Hochschule.) SACHSSE.

Pietro Albertoni, *Verhalten des Zuckers im Organismus.* Vf. hat seine früheren Unterss. (**91**. II. 44) fortgesetzt, in denen er über die Absorption verschiedener Zuckerarten durch den tierischen Organismus berichtete. Die vorliegende Fortsetzung dieser Verss. behandelt die Umstände, die auf diese Absorption von Einfluſs sind, namentlich die M. und die Verdünnung des Blutes und die Temperatur. Bei grofsen Hunden, denen man 1—4% Blut mit Bezug auf das Körpergewicht entzog, fand man im Mittel eine Absorption von 49,5 g Glykose in einer Stunde gegen 58,9 g für dieselbe Zeitperiode und Verdünnung im normalen Zustande. Die Verminderung der Blutmasse in den angegebenen Grenzen hat also eine Verminderung der Absorption bewirkt. Bei drei anderen Verss., bei denen 3,37, 1,66 und 1,93% des Blutes mit Bezug auf das Körpergewicht entzogen und durch physiologische Kochsalzlsg. ersetzt wurde, sank die Absorption auf 37,5 g. (ACF. **16**. 65—84.) SACHSSE.

J. Gunning, *Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung.* Ähnlich wie BROWN und FRASER, geht Vf. von den Änderungen in der spezifischen Wirkung aus, denen ungesättigte physiologisch aktive Körper durch Additionen unterliegen. CO wird durch O-Aufnahme zu CO_2 oxydiert und büſst dabei seine Giftigkeit ein. As_2O_3 bleibt nach Annahme Vfs. nur so lange ein Gift, als As dreiwertig ist; fünfwertiges As ist nach seiner Behauptung ungiftig (?) Kakodyloxyd, $(As_2O)(CH_3)_4$, ist giftig, Kakodylsäure, $(AsO)(OH)(CH_3)_2$ dagegen ungiftig. Primäre u. sekundäre Amine verändern sich in ihrer physiologischen Wirkung beim Ersatz ihrer freien NH_2-Wasserstoffatome durch Alkyle nicht: Coniin u. Methylconiin sind gleich giftig, Saccharin und Methylsaccharin sind gleich süfs, Koffeïn und Theobromin wirken völlig gleich auf die Nerven, Codeïn und Morphin gleich auf den Organismus. Ganz anders verhalten sich tertiäre Amine zu ihren entsprechenden Ammoniumverbb. Während z. B. 0,05 g Strychnin, einem Kaninchen subkutan eingespritzt, in 15 Minuten Tetanus, in 30 Minuten den Tod herbeiführen, bewirken 15 g Strychninmethyljodid nach 50 Minuten eine die Genesung bald herbeiführende Paralyse. Brucin, Thebaïn, Nikotin, Atropin, Coniin etc. verhalten sich zu ihren Methyljodidverbb. ganz analog. Bei Atropin tritt die Paralyse stärker in den Methyl- und Alkylderivaten, bei übrigens gleicher mydriatischer Wirkung auf. Auch bei den tertiären Aminen führt Vf. die Änderung der physiologischen Wirkung auf den Übergang von dreiwertigem in fünfwertigen N zurück. — Die Betrachtung der Sulfonale führte Vf. zu dem Schluſs, dafs die hypnotische Wirkung mit der Anzahl der Äthylgruppen steigt, mit der Anzahl der Methylgruppen umgekehrt verschwindet:

$CH_3>C<\begin{matrix}SO_2CH_3\\SO_2CH_3\end{matrix}$ kein; $C_2H_5>C<\begin{matrix}SO_2CH_3\\SO_2CH_3\end{matrix}$ schwaches Schlafmittel; $C_2H_5>C<\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{matrix}$ volle Wirkung; $C_2H_5>C<\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{matrix}$ volle Wirkung.

(Festnummer d. Ber. der Niederl. Pharm. Ges.; PZtg. **87**. 545.) HEFELMANN.

Agrikulturchemie.

Julius Kühn, *Das Studium der Landwirtschaft an der Universität Halle.* In einer Übersicht, die Vf. zur Unterstützung seiner Anmeldungen für den Staatshaushalt-Etat pro 1892/93 dem Unterrichtsministerium überreichte (Jahresber. des landw.

Centralvereins der Provinz Sachsen 1891 1—11), nimmt derselbe mehrfach Bezug auf seine bereits 1888 erschienene Festschrift zur Feier des 25jährigen Bestehens des landwirtschaftlichen Instituts der Universität Halle. Es giebt uns das Veranlassung, auf einzelne in dieser Schrift enthaltene Angaben über Milcherträge und Milchzusammensetzung zurückzukommen, zumal diese Mitteilungen in der weiteren Litteratur unbekannt geblieben zu sein scheinen. Der landwirtschaftliche Tiergarten dient nicht allein zur Beschaffung des nötigen Demonstrationsmaterials, sondern auch zur Lsg. einzelner Aufgaben der tierzüchterischen Forschung. Unter den Mitteilungen, die Vf. nach dieser Richtung macht, sind namentlich diejenigen von Interesse, die sich auf das Verhältnis des Grunzochsen oder Yak (Bos grunniens) und des in Indien noch wild lebenden, aber doch auch gezähmt vorkommenden Gayal (Bos frontalis) zu dem europäischen Hausrind beziehen. Die Paarung zwischen dem Yak und dem Hausrind erwies sich als erfolgreich. Die Sterilität der männlichen Halbblutbastarde läßt indes keinen Zweifel, daß Yak und europäisches Hausrind, der älteren Auffassung entsprechend, nicht zu derselben Art gehören, wie NATHUSIUS-HUNDISBURG angenommen hatte. Erfolgreich erwies sich auch eine Paarung von dem Gayal mit dem europäischen Hausrinde und dem Zebu. Die Milchergiebigkeit der Gayalbastarde ist eine noch günstigere als die der Yakbastarde u. der Fettgehalt der Milch ebenso hoch. Eine Gayal-Budjadinger-Kalbe konnte mit einer reinblütigen Jersey-Kalbe in Konkurrenz treten und gab ein größeres Quantum Milch bei viel reicherem Fettgehalte als ihre Mutter. Wegen der Bedeutung dieser Thatsache sollen die betreffenden Zahlen hier folgen:

Nach dem ersten Kalben ergab eine von der Insel Jersey importierte Erstlingskuh der Jerseyrasse in 50 Wochen nach der Geburt des Kalbes durchschnittlich pro Tag 6,42 l. Die Gayal-Budjadinger ergab in 51 Wochen nach der Geburt des ersten Kalbes durchschnittlich pro Tag 6,44 l. Die Mutter dieses Gayalbastardes, die reinblütige Budjadinger Kuh lieferte nach der Geburt dieses Bastards während 47 Wochen durchschnittlich pro Tag 4,73 l. Dieselbe Budjadinger Kuh ließ nach Geburt des folgenden, von einem Shorthornbullen stammenden Kalbe in 54 Wochen durchschnittlich pro Tag 4,77 l gewinnen. Bei der großen Übereinstimmung der Quantität der Milch der Jerseykuh und des Bastards war es von Interesse, auch die Zus. der Milch beider Tiere kennen zu lernen. Es ergaben sich folgende Verhältnisse in Prozenten:

	Reinblütige Jerseykuh			Gayal-Bujadinger-Bastardkuh		
	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel
Trockensubstanz . . .	13,82	16,52	15,32	15,06	20,79	16,73
Fettgehalt	4,60	6,18	5,51	4,29	9,22	5,81
Proteïnsubstanz	3,01	4,80	3,86	4,29	5,20	4,67
Milchzucker	4,68	5,98	5,17	4,74	5,76	5,43
Aschenbestandteile . .	0,65	0,85	0,78	0,75	0,94	0,82

Der Fettgehalt der Milch des Muttertieres von dem Gayalbastarde, der reinblütigen Budjadingerkuh, betrug durchschnittlich 3,41%. Es hat sonach dieser Gayalbastard nicht nur 35,5% mehr Milch ergaben als seine reinblütige Budjadingermutter, sondern lieferte auch eine um 70% fettreichere Milch. Es zeigte sich ferner dieser Gayalbastard einer Original-Jerseykuh bester Zucht in Quantität und Qualität der Milch völlig gleichwertig. Dieses Resultat ist um so bedeutsamer, als sämtliche Gayalbastarde eine ebenso fettreiche, zum Teil durchschnittlich noch fettreichere Milch produzierten. So gab die Gayal-Simmenthaler-Bastardkuh während einer Melkezeit von 48 Wochen durchschnittlich pro Tag zwar nur 5,1 l Milch, diese aber hatte einen Fettgehalt von 6,47%. (Festschr. zur Feier des 25jährigen Bestehens des landw. Inst. Halle 1888. 124—30.) SACHSSE.

R. Otto, *Über Entgiftungsvorgänge im Erdboden III.* In seiner gemeinschaftlich mit FALK (**92**. II. 225) veröffentlichten Arbeit kam Vf. zu dem Schlusse, daſs die Entgiftung von Alkaloïden im Erdboden, spez. des Strychnins und Nikotins, auf Reduktions-, bezw. Oxydationserscheinungen, ohne Beihilfe der Mikroben, zurückzuführen sei. Vf. versuchte, um diese Ansicht zu beweisen, die Wirkung von Reduktionsmitteln (Zn + H_2SO_4, Natriumamalgam) auſserhalb des Bodens auf Strychninsulfatlösung festzustellen. Die Ergebnisse der Versuche machen es aber wenig wahrscheinlich, daſs die durch den Boden vollzogenen Entgiftungen, die ja so schnell vor sich gehen und bedeutend gröſsere Mengen des Alkaloids zerstören, Reduktionswirkungen sind. Ob hier Oxydation eine Rolle spielt, soll erst noch geprüft werden.

Bei früheren Mitteilungen ist eine Purpurfärbung erwähnt worden, welche bei Prüfung der einzelnen Bodenschichten hinsichtlich der Tiefe des eingedrungenen Strychnins beobachtet wurde. Die Färbung trat z. B. immer ein in wss. Lsgg. von Bodenschichten auf, die auf die Ggw. von Strychnin mittels der H_2SO_4—$K_2Cr_2O_7$-Rk. unters. wurden, sobald in den Fll. der für Strychninverbb. so charakterist. bittere Geschmack verschwunden war. Es entspricht dieser Punkt, bei dem alsdann nicht mehr die Violett-, sondern die Purpurfärbung eintritt, einer Verdünnung von 1 g Strychninsulfat: 12500 ccm W.

Weitere Verss. zeigten, daſs eine 10 cm hohe Sandschicht, welche einem Bodenvolum von ca. 68 ccm entspricht, bei täglicher Einverleibung von 0,07 g Strychninsulfat, 6 Tage lang diese Menge Strychnin zurückzuhalten im stande war; erst am 7. Tage erschien ein strychninhaltiges Filtrat. Für Humus reichte schon eine 4 cm hohe Schicht aus, um in 24 Stunden eine vollständige Entgiftung herbeizuführen; diese hielt noch weitere vier Tage, an denen täglich dem Boden die gewöhnliche Menge des Giftes verabreicht wurde, an, so daſs beim Erscheinen des ersten deutlich strychninhaltigen Filtrates dem geringen Bodenvolum von 27 ccm fünfmal je 7 ccm Giftlsg., entsprechend 0,35 g Strychninsulfat gegeben waren. Danach stellt sich das Entgiftungsvermögen von Sand zu Humus wie 1 : 2. Vf. neigt nach dem Verhalten der Strychninlsg. im Boden der Ansicht zu, daſs man es zunächst mit einer Absorption des Giftes zu thun habe, welche später auch zu einer chemischen Veränderung des Alkaloides durch den Boden führe. (ApZ. **7**. 457—58. Berlin. Pflanzenphysiol. Inst. Landw. Hochschule.) PROSKAUER.

Julius Kühn, *Die Sandwicke.* Unter den in neuerer Zeit empfohlenen Futterpflanzen hat sich die Sandwicke (Vicia villosa) am meisten bewährt. Auf Sandboden liefert sie auch als Körnerfrucht beim Anbau im Gemenge mit Winter- wie mit Sommerroggen befriedigende Erträge; ihr Hauptwert liegt aber darin, daſs sie bei nicht zu später Herbstaussaat im Frühjahre sich sehr zeitig entwickelt und daher vortrefflich geeignet ist, das erste, früheste Grünfutter zu liefern, das selbst noch vor der Luzerne zur Nutzung gelangt. Ihr Wert wird wesentlich dadurch erhöht, daſs sie niemals auswintert, sie verdient daher unbedingt den Vorzug vor der als Winterwicke bezeichneten Abänderung der gewöhnlichen Saatwicke und vor der Wintererbse. Wie schon bei der gewöhnlichen Futterwicke u. bei der Futtererbse wegen der Gefahr des Lagerns Reinsaat sich nicht empfiehlt, sondern Beisaat einer Halmfrucht rätlich ist, so wird diese Maſsnahme bei der Sandwicke noch dringlicher, weil diese einen noch schwächeren Stengel hat. Deshalb empfiehlt es sich, die Sandwicke stets im Gemenge mit Roggen anzubauen. Der Winterroggen entwickelt sich im Frühjahre ziemlich gleichzeitig mit der Sandwicke und giebt derselben eine Stütze, an der sie sich in die Höhe rankt, sich daher weniger legt und ihre gute Futterqualität besser bewahrt. Durch diese Ansaat im Gemenge mit Roggen wird zugleich, wegen des weniger einseitigen Proteïngehaltes bei diesem, das Nährstoffverhältnis des Futters günstiger und namentlich auch für Milchvieh angemessener.

Nach den vorliegenden Analysen ergiebt Grünfutter von reiner Sandwicke folgende, nicht in Parenthese gesetzte Zahlen:

	Minimum	Maximum	Mittel
Trockensubstanz	14,8 (11,90)	19,0 (17,90)	16,5 (15,0)
Rohproteïn	3,9 (1,53)	4,6 (2,87)	4,2 (2,3)
Fett	0,5 (0,34)	0,7 (0,58)	0,6 (0,6)
N-freie Extraktstoffe	4,2 (4,02)	6,2 (7,11)	5,1 (5,8)
Holzfaser	3,9 (3,81)	6,5 (5,85)	5,0 (5,0)

Der N-Gehalt des Nichtproteïns wurde in Prozenten des ganzen N-Gehaltes zu 12,02—25,94, im Mittel zu 21,7% gefunden. Die entsprechenden Zahlen bei dem Gemenge von Sandwicken und Roggen sind die, welche man in der obigen Tabelle eingeklammert findet. Der N-Gehalt des Nichtproteïns wechselt bei dem Gemenge von Sandwicken und Roggen von 23,56—37,25 und beträgt im Mittel 32,05% von dem ganzen N-Gehalt. Wird das Nichtproteïn von dem wirklichen verdaulichen Proteïn getrennt und die Berechnung so ausgeführt wie sie Vf. in seinem Buche über die zweckmäfsigste Ernährung des Rindviehes angegeben, so ergiebt sich ein Nährstoffverhältnis von

1 : 2,82 bei dem reinen Sandwickengrünfutter,
1 : 6,5 bei dem Gemenge von Sandwicken und Roggen.

Diese Zahlen wurden bei einem Sandwickengemenge gewonnen, bei dem auf 4 Gewichtsteile Roggen 5 Gewichtsteile Sandwicken zur Saat verwendet wurden.

Bei einem angemessenen Saatquantum und guter Bodenbeschaffenheit sind die Erträge sehr befriedigend, sobald der beigesäte Roggen von tierischen Feinden, namentlich von den so gefährlichen Mücken- und Fliegenlarven befreit bleibt, u. das führt Vf. zur Besprechung der zweckentsprechendsten Saatzeit. Es ist durch zahlreiche Beobachtungen zweifellos sicher gestellt, dafs im gemäfsigten Klima alle nach Mitte September bestellten Wintersaaten vor dem Frafs der Larven von Cecidomya destructor völlig gesichert sind und auch durch die Larven von Oscinis weniger stark heimgesucht werden. Man säe daher das Sandwickengemenge nicht vor dem 16. September, suche aber die Saat möglichst bald nach diesem Zeitpunkte und spätstens bis zum 22. September zu beschicken. Für die Frühjahrsnutzung des Sandwickengemenges würde eine sehr späte Saat ungünstig wirken, sowohl in Bezug auf den Beginn der Grünfütterung, wie auf den Ertrag. Am zweckmäfsigsten baut man das Sandwickengemenge nach Roggen an und bringt mit der Saatfurche den Dünger auf 15—16 cm ein. Tiefer zu pflügen ist weniger vorteilhaft. Will man befriedigenden Erfolg von dem Sandwickengemenge haben, so gebe man nicht unter 120, besser 150 Ctr. Stalldünger pro Morgen. (Zeitschr. d. landw. Central-Ver. d. Prov. Sachsen 1892. Nr. 9. 1—5. Halle. 29/8. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

J. Alfred Wanklyn, *Wasseranalyse.* (Forts. zu **92**. II. 540.) Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und -stickstoffs nach der Methode von FRANKLAND liefse auch, wenn sie genau wäre, kein Urteil über die Brauchbarkeit eines Trinkwassers zu. Ein sicheres Merkmal bietet nur die Menge des Albuminoidammoniaks. (ChN. **66**. 111—12. 2/9.) BODLÄNDER.

Alfred Partheil, *Zur Härtebestimmung des Trinkwassers.* Bei der Härtebestimmung nach WILSON erhält man auf Zusatz von Na_2CO_3-Lsg. zum W. vor der

Titration mit Seifenlsg. bei einigermaßen harten Wässern einen Nd. von $CaCO_3$ u. $MgCO_3$, der für die Titration verloren geht. Vf. ersetzt daher die Na_2CO_3-Lsg. durch $KHCO_3$-Lsg. und verfährt im übrigen genau nach WILSON. Die Härtebestimmung soll auf diese Weise bessere Werte als nach WILSON, wenn begreiflich auch nicht so sichere Werte als die Gewichtsanalyse liefern. (ApZ. **7**. 435. Marburg. Pharm.-Chem. Inst.) HEFELMANN.

Rodolfo Namias, *Ausgedehnte Verwendung der arsenigen Säure in der Maßanalyse.* Vf. verwendet keine Lsg. der arsenigen Säure in Alkali, sondern eine solche in essigsaurem Ammoniak. Man erhält dieselbe, indem man ca. 8 g feingepulverter arseniger Säure in einer konz. Lsg. des Acetats l. u. dann auf 1 l bringt. Zur vollständigen Lsg. der Säure muß man längere Zeit auf 100° mit einer hinreichenden Menge des Acetats (ca. 80 g) und 300—400 W. erhitzen. Eine Umsetzung zwischen der arsenigen Säure und dem Acetat scheint nicht stattzufinden, denn die Lsg. reagiert nur ganz schwach sauer. Sie hält sich unverändert lange Zeit und namentlich ist die arsenige Säure weniger leicht der Oxydation unterworfen als in alkal. Lsg. Auch Chlorammonium hat ähnliche Eigenschaften, doch ist das Acetat zur Lsg. geeigneter. Die Titrierung der arsenigen Säure erfolgt mit titrierter Jodlsg. (0,01 g Jod in 1 ccm), hier ebenso genau bei Ggw. von freier Essigsäure, wie in anderen Fällen bei Ggw. von Na-Dicarbonat. Man muß nur etwas länger warten u. mit dem Jodzusatz erst dann aufhören, wenn die Fl. blau (durch Jodstärke) bleibt. Gegen Ende der Rk. tritt manchmal eine blaue Färbung ein, die nach wenigen Augenblicken wieder verschwindet, und deshalb nicht als Endreaktion gelten kann. Dieser Übelstand läßt sich vermeiden, wenn man die Lsg. der arsenigen Säure auf 60 bis 70° erwärmt.

Vf. bespricht nun verschiedene Anwendungen, erstens zur Bestimmung des aktiven Chlors im Chlorkalk. Von der wie gewöhnlich bereiteten Chlorkalklsg. nimmt man 10 ccm, setzt 15 ccm der arsenigen Säure zu, erwärmt auf 60°, macht mit Essigsäure sauer, setzt einige Tropfen Stärkelsg. zu und titriert den Überschuß der arsenigen Säure mit Jodlsg. Die Resultate stimmen mit denen nach dem PENOT'schen Verfahren vollkommen überein. In ähnlicher Weise kann man chlorsaure Salze bestimmen. Man nimmt 0,05 g derselben, setzt 20 ccm der Arsenlsg. zu, verd. auf 50 ccm und behandelt mit überschüssiger HCl, indem man einige Zeit auf 100° erwärmt. Dann setzt man überschüssiges Ammoniak u. diesem wieder überschüssige Essigsäure zu und titriert mit Jod bis zur Blaufärbung. Nach demselben Verfahren läßt sich auch Mangansuperoxyd u. Chromsäure bestimmen, und auf das Verhalten der Chromsäure kann man wieder ein Verfahren zur Bestimmung des Bleis basieren, indem man aus der essigsauren Lsg. des Bleisalzes das Blei mit einer Dichromatlsg. fällt, deren Beziehungen zur Lsg. der arsenigen Säure bekannt sind, und die in Lsg. bleibende Chromsäure in einem bekannten Teile des Filtrats vom Bleichromat bestimmt. (Gz. **22**. 508—13. 7/7.) SACHSSE.

Rud. Weber, *Über die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases.* (Forts. zu **92**. I. 103. vgl. **92**. II. 422.) Es wurden Kolben, die aus Glas verschiedener Zus. hergestellt waren, über freiem Feuer auf Drahtnetzen oder Asbestplatten 3—5 Stunden mit verschiedenen Fll. gekocht und die Gewichtsverluste der Kolben wurden festgestellt. Von denjenigen Gläsern, deren Herstellung nicht zu teuer ist, und die auch für den täglichen Laboratoriumsgebrauch nicht zu spröde sind, erweisen sich die mit einem Gehalt von 6—8 Mol. SiO_2, 1 Mol. CaO und 1—1,5 Mol. $K_2O + Na_2O$ am besten. Geht das Molekularverhältnis $CaO : K_2 + Na_2O$ über 1,1 hinaus, so sind die Gläser beständig, neigen aber zur Entglasung und sind wegen der Strengflüssigkeit schwer vor der Lampe zu bearbeiten. Die Kaligläser stehen, wenn sie nicht sehr strengflüssig sind, hinter den Natrongläsern hinsichtlich der

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Widerstandsfähigkeit zurück. Bei gleicher Kochdauer werden Gläser von W. stärker angegriffen als von verd. Säuren; nur einige sehr schlechte Gläser geben an Säure mehr Substanz ab als an W. Die Angreifbarkeit der Gläser durch Lgg. von Alkalien ist 4—5-mal so grofs als die durch W. u. bei den verschiedenen Gläsern der letzteren immer proportional. Durch kalte alkal. Lgg. werden bei längerem Stehen die guten Gläser weniger angegriffen als die weicheren Gläser. Für besondere Zwecke, wo höherer Preis und gröfsere Sprödigkeit gegen die gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen Lgg. an Bedeutung zurücktreten, namentlich für die Leitung sehr heifser das Glas besonders stark angreifender Dämpfe (z. B. bei dem KJELDAHL'schen Stickstoffapparate) empfiehlt sich ein Glas mit 79,82% SiO_2, 0,40% $(AlFe)_2O_3$, 6,50% CaO und 13,28% K_2O; die allgemeine Verwendung dieses Glases für die vor der Lampe geblasenen Geräte ist durch seine Schwerschmelzbarkeit ausgeschlossen. (ZAng. 1892. 456—59. Berlin. 1/8.) BODLÄNDER.

M. Ripper, *Beiträge zur Gewichtsanalyse der Schwefelsäure.* Wenn man den Nd. von Bariumsulfat nach dem Glühen zur Entfernung der mitgerissenen Salze mit HCl behandelt, geht auch das Bariumsulfid in Lsg., welches infolge von Reduktion des Bariumsulfats durch die Filterkohle entstanden ist. Um diese Verlustquelle zu vermeiden, behandelt man den mit dem Filter in den Tiegel gebrachten u. geglühten Platintiegel mit so viel verd. Bromwasser, bis keine Entfärbung mehr eintritt; es wird hierdurch das Bariumsulfid schnell und vollständig in Bariumsulfat übergeführt. Darauf giebt man 10—15 ccm W. in den Tiegel, verjagt das Brom auf dem Dampfbade, giebt 2—3 Tropfen HCl hinzu, erwärmt 10 Minuten, gieſst die Fl. durch ein kleines Filter, wäscht durch Dekantieren mit h. W. einige Male aus, bringt das Filter in den Tiegel, trocknet, verascht, giebt einen Tropfen Bromwasser hinzu, glüht und wägt. Die nach dieser Methode gefundene Menge H_2SO_4 wich bei einem Gewicht des $BaSO_4$ von 0,06 g nur um —0,05 bis +0,28%, im Mittel um +0,15% von dem maſsanalytisch gefundenen Werte ab. Bei Reinigung des Nds. mit HCl ohne vorherige Oxydation betrug die Abweichung —0,40 bis —20,4%, im Mittel —7,3%, bei Behandlung des Nds. mit H_2SO_4 und Glühen +1,3% bis +2,9% im Mittel +2,1%. (ZAng. **2**. 36—44. Wiesbaden. Lab. von SCHMITT. 3/9.) BODLÄNDER.

G. Kroupa, *Die Entsilberung der Bleischlacken.* A. KELLER hat über die Verhüttung der Erze von Leadville Angaben gemacht, wonach dieselben in der letzten Zeit zinkreicher geworden sind u. eine an Silber reiche Schlacke abgeben. Um diese Schlacke zu entsilbern, wird sie zusammen mit kiesigen Erzen und mit Kupfererzen verschmolzen. Man erhält dabei einen Kupferstein, in welchem 80% des Silbers der Schlacken enthalten sind, und eine Schlacke mit 0,0023% Ag und 33,3% SiO_2. Das in Leadville eingeführte Verf. ist dem Schlackenschmelzen des Freiberger Hüttenprozesses sehr ähnlich. Die dort bei der Erzarbeit abfallenden Schlacken enthalten 4—5% Blei und 0,003—0,004% Silber; dieselben werden mit Bleistein uud Pyrit verschmolzen, und die absetzbare Schlacke hiervon enthält nur noch 1,5—4% Blei und 0,001% Silber, also eine geringere Menge als die von Leadville. (Ö. **40**. 423—25. 27/8.) BODLÄNDER.

E. Lawes, *Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* Nach allgemeinen Auseinandersetzungen über KJELDAHL's Verf., die nur Bekanntes und zum Teil Unrichtiges enthalten (z. B. wird Phenolphtaleïn als der beste Indikator für die Endrk. empfohlen), berichtet Vf. über Verss., die Reinheit des Glukosazons aus diabetischem Harn durch eine N-Bestimmung nach KJELDAHL zu prüfen. Entgegen der Angabe DAFERT's stellte sich heraus, daſs sich N in Glukosazon, Phenylhydrazin u. Antipyrin nach KJELDAHL nicht bestimmen läſst. (PZtg. **37**. 552—53.) HEFELMANN.

A. Schram, *Über die Analyse des Chilesalpeters.* Vf. wendet sich gegen die für den Hamburger Handel maſsgebende Differenzmethode bei der Bewertung des

Chilesalpeters, durch welche die Landwirtschaft erheblich geschädigt wird, und fordert, wie es auch ALBERTI und HEMPEL (**91**. II. 499) vor kurzem gethan haben, zu einer Vereinbarung betr. einer besseren Methode eindringlich auf. Am geeignetsten erscheint Vf. die von ALBERTI und HEMPEL (loc. cit.) u. a. als durchaus znverlässig empfohlene Methode von ULSCH (**90**. II. 926). (ÖU. 1892. 684—85.) HEFELM.

Hugo Neubauer, *Über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode.* Um die Ursachen der Fehler aufzusuchen, die bei der üblichen Phosphorsäurebest. nach der Molybdat- und darauf folgenden Magnesiafällung auftreten, bereitete sich der Vf. eine Lsg. bekannten Gehaltes an Phosphorsäure. Als Ausgangsmaterial hierfür eignet sich am besten Silberphosphat, welches durch Mischung der Lsgg. äquivalenter Mengen Dinatriumphosphat und Silbernitrat und Neutralisieren mit NH_3 erhalten wird. Die daraus durch Lösen in HNO_3 und Fällen des Silbers mit HCl hergestellte Phosphorsäurelsg. wurde durch Molybdänlsg. gefällt, der Nd. in 100 ccm $2^1/_2$%igem NH_3 gelöst und die Lsg. mit so viel Kubikzentimeter der üblichen Magnesiamixtur gefällt als cg P_2O_5 vorhanden waren. Der Nd. wurde so lange über dem Gebläse geglüht, bis derselbe keinen Gewichtsverlust erlitt. Es ergab sich immer eine geringere Menge P_2O_5 aus dem Gewicht des Pyrophosphats, als angewandt worden war, und der Verlust stieg mit der Menge des Nds. Die Ursache dieses Verlustes liegt in der *Verflüchtigung von P_2O_5* beim Glühen. Dies wurde dadurch erkannt, dafs ein mit MgO oder CaO bestrichener gewogener Tiegeldeckel an Gewicht zunahm, wenn er während des Glühens des Nds. auf dem Tiegel lag. Die Gewichtszunahme des Deckels entspricht dem Phosphorsäureverlust bei der Analyse, und dafs sie von P_2O_5 herrührt, wurde direkt durch Auflösung des Deckelbeschlags und Fällung mit Molybdänlsg. bewiesen. Der Vf. nimmt an, dafs bei Anwesenheit von viel Ammonsalz nicht alle Phosphorsäure als $MgNH_4PO_4$, sondern ein Teil als $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ fällt, und dafs letztere beim Glühen erst in $Mg(PO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$, das Metaphosphat aber weiter in $Mg_2P_2O_7$ und P_2O_5 zerfällt. Je konzentrierter die Ammonsalzlsg. ist, in der die Fällung geschieht, um so mehr Phosphorsäure fällt als Monomagnesiumammoniumphosphat, und es ist deshalb zweckmäfsig, die Magnesiafällung aus nicht zu konz. Lsg. vorzunehmen. (ZAnorg. **2**. 45—50. Pommritz. Agrikultur-Chem. Versuchsstation. 3/9.) BODLÄNDER.

G. Guérin und **H. Thorion**, *Über die Existenz eines Ammoniummagnesiumurats u. über die Schwierigkeit, welche seine Bildung bei der Bestimmung der Phosphorsäure des Harns bietet.* Man erhält das Ammoniummagnesiumurat durch Hinzufügen von Magnesiamixtur im Überschufs zu einer Harnsäurelsg. Seine Zus. ist $(C_5H_2N_4O_3)_{10}(NH_4)_8Mg + 45\,aq$. Das Salz ist, wie das entsprechende Phosphat, unlöslich. Dieses Urat fällt mit dem Ammoniummagnesiumphosphat beim direkten Behandeln des Harns mit Magnesiamixtur. Um die Phosphorsäure zu bestimmen, empfiehlt es sich daher, den Harn mit Salzsäure anzusäuern, einzudampfen u. stehen zu lassen. Das Filtrat ist dann frei von Harnsäure. (JPCh. [5.] **26**. 202—4. 1/9.) PROSK.

N. v. Lorenz, *Zur Phosphorsäurebestimmung.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei Anwendung der MÄRCKER'schen Citratmethode auf die Analyse von Ca-phosphathaltigen Substanzen enthält der Nd. von $MgNH_4PO_4$ stets Ca-Phosphat, wodurch die Phosphorsäurebestimmung gegenüber der nach der Molybdänmethode stets etwas zu hoch ausfällt. Dieser Fehler gleicht sich indes in der Regel mehr oder weniger dadurch wieder aus, dafs die Fällung von $MgNH_4PO_4$ bei Ggw. entsprechend grofser Mengen von NH_4-Citrat keine absolut vollständige ist. Bei Bestimmung der in W. l. P_2O_5 in Superphosphaten etc. leistet die MÄRCKER'sche Citratmethode vorzügliche Dienste, bei hochprozentigen Spodien dagegen fand Vf. wiederholt 1% P_2O_5 zuviel. Vf. begegnet dem Übelstand des Citratverfs. durch vorgängige Ausfällung des CaO.

— Beiläufig erwähnt Vf., daſs bei Anwendung des Mo-Verfs. stets frische Mo-Lsg. zu nehmen sei, da er mit einem ca. 1 Jahr alten Reagens selbst 3% zuviel P_2O_5 gefunden habe; alte Mo-Lsg. enthält auch niedrigere Oxyde des Mo, die in den gelben Nd. und in den Mo-Nd. übergehen und sich mit NH_3 nicht auswaschen lassen. — Die vorgeschlagene Modifikation des MÄRCKER'schen Verfs. setzt folgende Reagenzien voraus: 1. HCl von D. 1,105; 2. verd. H_2SO_4 (1 Vol. + 1 Vol. H_2O); 3. k. gesättigte Lsg. von NH_4-Oxalat; 4. saure NH_4-Citratlsg., die im Liter 400 g Citronensäure und 84 g NH_3 enthält und wie folgt bereitet wird: 400 g Citronensäure werden mit 350 ccm W. übergossen und unter Abkühlen mit 350 ccm NH_3 von D. 0,905 versetzt.

Ausführung: 5 g Substanz werden in hinreichend zerkleinertem Zustande im $^3/_4$ l-Rundkolben mit 40 ccm obiger HCl übergossen, umgeschwenkt und eventuell gelinde erwärmt, bis die M. fein zerteilt ist. Nun gieſst man 20 ccm obiger H_2SO_4 hinzu, kocht den Kolbeninhalt bis zur dickbreiigen Beschaffenheit ein (15—20 Min.), läſst dann wenig abkühlen und setzt nun 250 ccm NH_4-Oxalatlsg. zu, kocht neuerdings auf und gieſst langsam zur sd. Fl. 100 ccm saure NH_4-Citratlsg. Man läſst noch wenige Minuten weiter kochen, kühlt dann ab, bringt die Fl. in einen 500 ccm-Kolben, füllt auf, mischt die Fl. gut durch und filtriert durch ein Faltenfilter. 50 ccm des Filtrats versetzt man mit 100 ccm 1 : 3 verd. NH_3 (2,5% NH_3) und fällt P_2O_5 wie üblich durch Mg-Mixtur. — Es wird bei diesem Verf. also neben H_2SO_4 nicht wie bei MÄRCKER HNO_3, sondern HCl angewandt, wodurch die Gefahr einer Oxydation von Phosphoreisen beseitigt ist. Auſserdem arbeitet das Verf. mit einer weit geringeren H_2SO_4-Menge. Der gröſste Teil des CaO wird schon als $CaSO_4$ gefällt, der Rest als Ca-Oxalat. Die Mengen des NH_4-Oxalats und des NH_4-Citrats sind so bemessen, daſs alle H_2SO_4 und HCl als NH_4-Salze gebunden werden, und daſs die Lsg. nur freie Oxalsäure und Citronensäure enthält. — Vergleichende Analysen nach diesem Verf. und der Molybdänmethode weisen bei Spodium, Präzipitat, Knochenmehl, Phosphorit und Thomasschlacken befriedigende Übereinstimmung auf. (ÖU. 1892. 664—66. Wien. k. k. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

A. Jolles, *Phosphorsäurebestimmung.* Vf. bestätigt zunächst die von v. LORENZ besprochenen Differenzen zwischen den Ergebnissen der Citrat- und Mo-Methode bei der Analyse der Thomasschlacke. Eingehender bespricht Vf. die Methode von H. u. E. ALBERT für die P_2O_5-Bestimmung in der Thomasschlacke. Bei diesem Verfahren das die Mo-Methode ersetzen soll, wird die SiO_2 nicht vollständig abgeschieden, da das Eindampfen der HCl-Lsg. nur bis zur dicken Gallerte erfolgt. Die Resultate fallen, wie zu erwarten stand, stets um mehrere $^1/_{10}$% zu hoch aus. Bessere Übereinstimmung mit der Mo-Methode wurde auf folgendem Wege erhalten. 5 g feines Schlackenmehl werden in einer Schale mit etwas W. angefeuchtet, mit 40 ccm HCl von 20° Bé. gekocht und völlig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird im Luftbad bei 120° getrocknet, nach dem Erkalten mit HCl befeuchtet, mit W. aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf 500 ccm aufgefüllt und hiervon 50 ccm mit Citratlsg. versetzt, mit Mg-Mixtur P_2O_5 gefällt, getrocknet, geglüht und gewogen. (ÖU. 1892. 683—84.) HEFELMANN.

G. Gregor, *Bestimmung der Blausäure im Kirschlorbeerwasser.* Vergleichende Unterss. nach den Verff. der Pharm. Austr. VII, der Pharm. Germ. II und III, ferner nach den Methoden von VIELHABER, VOLHARD, LIEBER und der Gewichtsanalyse lehrten, daſs das Verf. der Pharm. Germ. III. als das beste anzusehen ist, da es die empfindlichste Endrk. aufweist. Am nächsten kommt dieser Probe die der Pharm. Austr. VII (25 ccm W. werden nach Zusatz von 5 ccm 10%ig. NH_3 mit einer $CuSO_4$-Lsg. (1 ccm 0,0023 g $CuSO_4$ + $5H_2O$) titriert, bis eine deutlich wahrnehmbare Blaufärbung eintritt, wenn man umgekehrt verfährt und mit Bittermandel-

wasser bis zur Entfärbung der ammoniakalischen $CuSO_4$-Lsg. titriert. Die Endrk. ist bei dieser Ausführung leichter zu fassen. (Zeitsch. d. öst. Ap.-V. 1892. 472; PCH. **33**. 507. Czernowitz.) HEFELMANN.

A. Stift, *Die Wasserbestimmung in Rohzuckern.* Eine Vergleichung der drei Bestimmungsverfahren: 1. Trocknung im Wassertrockenschrank; 2. Trocknung im Vakuum-Wassertrockenschrank; 3. Trocknung im SOXHLET'schen Trockenschrank (**91**. II. 289) ergaben keine übereinstimmenden Zahlen. Nach den beiden ersten Methoden wurden ziemlich, bezw. fast genau dieselben Zahlen erhalten, im SOXHLET'schen Apparat dagegen meist viel zu hohe und unzutreffende Werte. Im österr. Vereinslaboratorium sind Verss. in der Weise angestellt worden, dafs mit der Trocknung bei 30° begonnen und diese in Intervallen von 10° bis 110° durchgeführt wird. Das W. wird mittels einer Pumpe in $CaCl_2$-Röhren geleitet; die durch den ganzen Apparat strömende Luft wird vorher durch einen ausgedehnten Reinigungsapparat geführt. Über diese Versuchsreihen soll später noch ausführlicher berichtet werden. Beim Trocknen von Rohzucker, Erst- u. Nachprodukten bei Temperaturen von 30°, 40°, 50° und 100° zeigte sich, dafs bei 30° eine bestimmte Menge W. abgegeben wird, die jedoch von der Gesamtmenge der Wasserabgabe im Vakuum ziemlich entfernt ist. Die Gewichtsabnahme entspricht dabei prozentisch der Zunahme der $CaCl_2$-Röhren. Beim Trocknen bei 40° nähert sich die gefundene Zahl schon dem im Vakuum ermittelten Wert, bei 50° ist die Differenz nur noch eine geringe. Selbst längere Dauer ändert an der Thatsache nichts, dafs bei 30°, 40° und 50° je ganz bestimmte Wassermengen abgegeben werden. Achtstündiges Trocknen ergab konstante Werte. Beim Trocknen bei 100° traten unter Umständen schon Zerss. des Rohzuckers ein nach Mafsgabe seines Gehaltes an fremden organischen Substanzen; alkal. Produkte spalteten NH_3, saure Produkte flüchtige Fettsäuren ab. Ein schwach alkal. Nachprodukt polarisierte nach sechsstündigem Erhitzen um 0,8% geringer. Vf. möchte den HERZFELD'schen Befund, nach welchem unter bestimmten Verhältnissen bei 105° noch keine Zers. eintritt, nicht als allgemein mafsgebend betrachtet wissen. — Das Trocknen im SOXHLET'schen Apparat ergab stets um 0,1—0,2% zu hohe Resultate bei besseren Materialien, versagte jedoch bei Füllmassen und Melassen fast ganz, da stets eine Hautbildung eintrat.

J. Kruis (Korreferent). Vf. hat im Gegensatz zu STIFT mit dem SOXHLET'schen Apparat bei Erstprodukten die befriedigendsten Resultate, und nur bei drei wasserreichen Zuckern im Vakuumtrockenschrank 0,15% weniger W. erhalten. Zers. beobachtete Vf. nur bei raffinosehaltigem Zucker. Die Differenz betrug auch hier nur 0,10%. Auch bei Melassen u. Füllmassen erzielte Vf. zutreffende Werte, als er 3—5 g Substanz direkt in ein Schälchen gab, in 5—6 ccm h. W. löste, die Lsg. mit 20—24 g ausgeglühtem Bimsstein gut durchmischte und trocknete. Die Trocknung war in 4 Stunden beendet. — HERZFELD bemerkt zu dem Referate STIFT's, dafs die völlige Austrocknung des Rohzuckers bei 30°, 40° und 50° an der Natur des organischen Nichtzuckers und der wasserhaltigen anorganischen Salze scheitere, die ihr W. erst bei einer bestimmten Temperatur abgäben. Bei nicht ganz gleichmäfsiger Arbeitsweise zweier Chemiker seiner Differenzen unvermeidlich, zumal bei stark alkal. oder gar sauren Zuckern, infolge der Oxydationserscheinungen, gegen die der Vakuumtrockenapparate schütze, und weiter infolge der Abspaltung von HO-Gruppen als Wasser. KEKULÉ hat aus der Carboxytartronsäure z. B. durch blofses Trocknen alle HO-Gruppen als W. ausgetrieben. Im übrigen hält HERZFELD an der Temperatur von 105° fest u. empfiehlt, den Trockenapparat durch Vermittlung von sd. Toluol (K. 111°) zu heizen. (ÖU. 1892. 673—78.) HEFELMANN.

S. Neumann u. A. Stift, *Die Aschenbestimmung in Rohzuckern.* Vergleichende Verss. nach der Sulfatmethode ergaben bei Ausführung durch sieben verschiedene Analy-

tiker die vorzüglichste Übereinstimmung. Die Quarzsandmethode von ALBERTI und HEMPEL (**91**. II. 601), welche von DONATH und EICHLEITNER eine sehr günstige Beurteilung erfahren hat, ergab bei 500 Verss. nicht immer die erwünschten Resultate. Bei Erstprodukten erzielte Vf. befriedigende Werte, nicht mehr vollständig bei Nachprodukten, und zwar um so weniger, je höher der Gehalt an fremden organischen Substanzen stieg; bei Füllmassen, Melassen und Osmosewasser fanden Vff. zwischen den Kontrollbestimmungen schon ganz bedeutende Differenzen. Die Qualität des Sandes spielt eine grofse Rolle bei diesem Verf., u. dieser wird von TROMMSDORFF in Erfurt nicht gleichmäfsig geliefert. Der nach dem Veraschen der Probe mit HCl regenerierte Sand ist untauglich für eine neue Bestimmung. (ÖU. 1892. 679—80.) HEFELM.

C. Bastin, *Bestimmung des Mangans im Spiegeleisen und Ferromangan.* In einem 150 ccm-Becherglas l. man die Substanz (1 g beim Spiegeleisen; $^1/_2$ g bei 25—50%ig. u. 0,25 g bei den Mn-reichen Ferromanganen) in 50 ccm HNO_3 (D. 1,20), fügt 8—10 g $KClO_3$ hinzu, kocht 15 Minuten lang, verd. darauf mit W., filtriert durch ein Schnellfilter u. wäscht das Becherglas ohne Rücksicht auf das an den Wänden hängen bleibende und ebenso das Filter mit sd. W. aus. Darauf bringt man das Filter samt Inhalt in das Becherglas zurück und gieſst darüber 100 ccm 0,63%ige Oxalsäure und 25 ccm H_2SO_4. Man erhitzt nun 10 Minuten lang auf 80°, spült die M. nach beendeter Rk. in einen Literkolben über, füllt mit W. bis zur Marke auf und titriert in einem aliquoten Teile die überschüssige Oxalsäure mit 0,6%iger $KMnO_4$-Lsg. zurück. — Zur Titerstellung der $KMnO_4$-Lsg. giebt man 100 ccm 0,630%ige Oxalsäure in ein Becherglas, verd. mit W., fügt 25 ccm H_2SO_4 hinzu, erhitzt auf 80° und titriert mit $KMnO_4$-Lsg. bis zur Rosafärbung. (Msc. [4.] **6**. 639.)
HEFELMANN.

Horace W. Rennie und **W. H. Derrick**, *Notiz über das Probieren von Zinnerzen, Schlichen etc. mit besonderer Berücksichtigung der Reduktion des Zinnsteins durch Cyankalium.* Zur Reduktion benutzten die Vff. vorzugsweise das Schmelzen mit Cyankalium (vgl. HOFMANN **90**. II. 676. 794). Schmilzt man das rohe Zinnerz (von Malakka) ohne vorgängige Reinigung, so erhält man falsche Resultate, weil Eisen bei hoher Temperatur reduziert u. das Gewicht des Zinnregulus dadurch erhöht wird, während andererseits Kieselsäure etwas Zinn verschlackt und dadurch Verluste herbeiführt. Es wird daher die Probe erst gepulvert, und 250 g werden eine halbe Stunde mit 3 Unzen HCl und $^1/_2$ Unze HNO_3 gekocht; dann läfst man absetzen, gieſst die Säure ab, wäscht das Oxyd durch Dekantieren mit W. und entfernt eventuell vorhandene Wolframsäure durch NH_3. Eisenoxyd, Pyrit, Manganerze etc. sind dadurch entfernt. Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt durch einen Waschprozefs, indem das Erz mit W. in einer Wanne so lange geschüttelt wird, bis sich die Kieselsäure über dem Erz ansammelt und durch Abgieſsen vom Erz getrennt werden kann. Beim Schmelzen mit Cyankalium ist besonders darauf zu achten, dafs das Cyankalium rein und trocken ist; auch das Erz darf nicht feucht sein, weil sonst durch Überschäumen Verluste entstehen. Die Schmelztiegel dürfen keine rauhen Wände haben, weil in diesen sich kleine Zinnkörner festsetzen und sich nicht mit dem Regulus vereinigen. Die Tiegel führt man in die Muffel ein, nachdem diese Rotglut erreicht hat, so dafs die M. schnell schmilzt. Man erhält 10 Minuten im Schmelzen, schüttelt den Tiegel gelinde, damit sich das gesamte Metall vereinigt, erhitzt 5 Minuten höher, damit die kleine Menge Kieselsäure, die gewöhnlich mit eingeführt wird, an die Oberfläche steigt und das Metall fallen läfst, welches sie mechanisch einschliefst. Nach dem Erkalten gieſst man h. W. in den Tiegel, so dafs sich die alkal. Schlacke löst und der Regulus frei wird; hierdurch wird verhütet, dafs Zinnkügelchen an den Wänden haften bleiben. Die mit reinem Waschzinn ausgeführten Kontrollverss. ergaben 78,5% Zinn; berechnet für SnO_2 78,8% Sn. (JSI. **11**. 662—67. 11/8.)
BODLÄNDER.

T. F. Hanausek, *Zur Kenntnis des Vorkommens und Nachweises der Saponinsubstanzen im Pflanzenkörper.* ULBRICHT, PUSCH, NERINNY u. a. sehen die Kornrade als einen verdächtigen und unter Umständen direkt schädlichen Bestandteil des Futters an, während ungarische Landwirte gerade mit Kornrade Schweine zu mästen pflegen. KORNAUTH und ARCHE haben nun durch Fütterungsverss. die Richtigkeit der praktischen Erfahrung bestätigt und gefunden, daſs die Fütterung mit Kornrade jener mit Mastfutter nahe kommt und den Nutzeffekt der reinen Gerstenfütterung erreicht. Kornrade bewirkt Vermehrung des Fettansatzes und bildet beim Schweine vollkommen normal zus. Fleisch. KOBERT zeigte jüngst, daſs die Unschädlichkeit der Saponinkörper in den Kornradesamen wesentlich darauf beruhe, daſs sie durch die Verdauungsfermente zers. werden. Die Saponinkörper sind nach KOBERT sämt. Glykoside, teils amorphe, teils krystallisierte. Vf. hat nun versucht, auf mikrochem. Wege die Saponinsubstanzen in Pflanzenobjekten nachzuweisen. AL. ROSOLL verwandte zum Nachweis von Saponin in Seifenwurzeln und Quillajarinde konz. H_2SO_4. Schnitte der betreffenden Pflanzen zeigen unter Einw. von konz. H_2SO_4 zuerst gelbe, hierauf rote und schlieſslich blauviolette Färbung der Inhaltsstoffe gewisser Parenchymabteilungen. Diese Rk. konkurriert mit der RASPAIL'schen Rk. auf Eiweiſs u. Zucker nicht, da diese mit Rot beginnt und aufhört, und da sich nach dem Auskochen mit W. durch die RASPAIL'sche Rk. Protoplasma nur in ganz geringer Menge nachweisen lieſs. Bei eiweiſsreichen Körpern jedoch ergab die ROSOLL'sche Rk. mit konz. H_2SO_4 dem Vf. zweifelhafte Resultate, da die 3 Phasen der Rk. vermischt und die MM. oft verkohlt werden; zudem liefert auch Piperin mit konz. H_2SO_4 eine tiefrote Färbung. Vf. hat nun die Wirkung der konz. H_2SO_4 einzuengen und durch ein Nd. bildendes Reagens zu verstärken gesucht. Zu diesem Zwecke verwendet er die von LAFON zum Digitalinnachweis benutzte A.-H_2SO_4-Mischung (1 : 1). Indem dieses Reagens k. oder nach dem Erwärmen angewendet wird, ruft es zuerst Gelb-, dann Rot- und zuletzt Violettfärbung hervor, und auf Zusatz von $FeCl_3$ entsteht ein bräunlicher oder bräunlich-blauer Nd., der um so blauer ist, je reicher die Droge an Saponin ist. (Schluſs folgt.) (ChZ. **16**. 1295—96. Wien.) HEFELMANN.

T. F. Hanausek, *Zur Kenntnis des Vorkommens und Nachweises von Saponinsubstanzen im Pflanzenkörper.* (Schluſs vom vorst. Ref.) Die Zuverlässigkeit der von ihm modifizierten LAFON'schen Probe hat Vf. an nachstehenden Pflanzenobjekten geprüft, nämlich an: 1. Samen von Agrostemma Githago; 2. Samen von Dianthus Carthusianorum, 3. Frucht von Sapindus Saponaria; 4. Frucht von Sapindus esculentus; 5. Radix Saponariae rubra; 6. Radix Sapindi Sapaneriae; 7. Radix Senegae; 8. Wurzel von Polygala major; 9. Wurzel von Polygala amara; 10. Cortex Quillajae. Bei allen genannten Objekten fiel die Probe positiv aus, falls die Präparate nicht vorher mit W. oder A. ausgezogen worden waren. In den meisten Fällen traf auch die ROSOLL'sche H_2SO_4-Probe ein. Die Probe Vfs. läſst die Saponinkörper zumeist schon makroskopisch erkennen. — Die Verss. lehrten, daſs die Saponinkörper der Seifenwurzel in dem Rindenparenchym und in den Markstrahlen des Holzes liegen; im Rindenparenchym liegen auch die Saponinkörper der Quillaja. Bei dieser ist die ROSOLL'sche Probe vorzuziehen. In der Senega, Polygala major und amara ist der Sitz der Saponinkörper vorzugsweise in den subperidermalen Zellschichten. Als Träger der Saponinsubstanzen in den Samen der Kornrade, der gemeinen Nelke und anderer Caryophyllaceen erwies sich der Embryo. Sorgsam ausgel. Embryonen geben beim Verreiben und Schütteln mit W. heftige Schaumbildung, das isolierte Endosperm dagegen liefert nur eine schwache, wieder verschwindende Schaumbildung u. versagt bei der LAFON'schen Probe. — Vf. hat also zweifellos nachgewiesen, daſs die Kornradesamen Saponinsubstanzen enthalten, und zwar hauptsächlich nur im Embryo. Das Stärkegewebe des Endosperms enthält vielleicht Spuren davon. Das Pericarp der Seifennüsse wie auch die Wurzelrinde von Sapindus liefern die LAFON'sche Rk.

— In der Praxis empfiehlt es sich, zwischen der ROSOLL'schen und LAFON'schen Rk. die geeignete Wahl zu treffen. (ChZ. **16**. 1317—18. Wien.) HEFELMANN.

G. Baumert, *Über Bestimmung von Glycerin im Wein.* Der Hauptfehler der gebräuchlichen Glycerinbestimmung im Wein auf extraktivem Wege besteht darin, daſs das zuletzt gewogene Glycerin auch in Ätheralkohol ebenfalls l. Weinbestandteile noch enthält. Vf. schlägt deshalb folgende von F. SCHAUMANN bearbeitete Bestimmungsmethode vor, welche sich auf die Flüchtigkeit des Glycerins gründet. Die Abscheidung des Glycerins aus Wein geschieht direkt mittels überhitzten Wasserdampfes. 50 oder 100 ccm Wein werden zunächst zur Entfernung des A. mit 1—2 g gefälltem, reinem Calciumcarbonat in einer Schale bis auf etwa die Hälfte eingedampft und der Rückstand in den Destillationsapparat gebracht. Dieser, von der Firma MAX KÄHLER u. MARTINI in Berlin hergestellt, ist eine U-Röhre mit einem weiteren und einem engeren Schenkel. Der weitere Schenkel trägt einen birnförmigen Aufsatz, der in einen LIEBIG'schen Kühler mündet. Der engere Schenkel ist mit dem Dampfüberhitzer verbunden, d. h. mit einem zu einer konischen Spirale aufgewundenen u. mit einem Eisenblechmantel umgebenen eisernen Rohre, welches von einem kräftigen Brenner erhitzt und von Wasserdampf (beliebig entwickelt) durchströmt wird. Das Destillationsgefäſs ist mit einem Asbestcylinder (Luftbad) umgeben. — Zur Ausführung der Dest. wird zunächst das Luftbad bis zur Kondensation von Wassertropfen im oberen Teile des Apparates erhitzt, dann der überhitzte Dampf eintreten gelassen u. das Destillat in einem 200 ccm-Kolben gesammelt. In dem wss., noch weinartig riechenden Destillat könnte man den Glyceringehalt mittels des Brechungsexponenten oder mittels des spez. Gewichtes bestimmen; die Bestimmung kann aber auch direkt nach der Methode von BENEDIKT-ZSIGMONDI oder nach jener von PLANCHON geschehen. Letztere Methode erfordert einen höheren Reinheitsgrad der Glycerinlsg., ist dagegen einfacher. Nach der BENEDIKT-ZSIGMONDI'schen Methode wird das Destillat (200 ccm mit ca. 0,2—0,5 g Glycerin) mit Ätzkali (10—12 g) versetzt, nach dem Erkalten der Lsg. kaltgesättigte Permanganatlsg. bis zur bleibenden rotvioletten Färbung hinzugefügt u. das Gemisch langsam zum Kochen erhitzt. Hierbei erfolgt Oxydation des Glycerins zu Oxalsäure, Kohlensäure und W. nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 6O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O.$$

Nach $^1/_2$ Stunde wird SO_2 (aus $NaHSO_3$ und H_2SO_4) bis zur Entfärbung der Fl. und Lsg. des Manganniederschlages eingeleitet, konz. Essigsäure zugefügt, erhitzt (bis Geruch nach SO_2 verschwunden), Chlorcalciumlsg. zugegeben und der Nd. von Calciumoxalat und Calciumsulfat auf einem Asbestfilter gesammelt. Mit h. W., bis $KMnO_4$-Lsg. (1 : 1000) nicht mehr entfärbt wird, ausgewaschen, wird der Nd. samt dem Asbest in einer Porzellanschale mit verd. Schwefelsäure übergossen u. die Oxalsäure mit $KMnO_4$-Lsg. titriert (90 Teile Oxalsäure = 92 Teile Glycerin). — Nach dem PLANCHON'schen Verf., welches von oxydierbaren Beimengungen freie Weindestillate verlangt, wird die Glycerinlsg. mit verd. Schwefelsäure und einem groſsen Überschuſs von Permanganat gekocht, wobei das Glycerin zu W. und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$3C_3H_8O_3 + 14KMnO_4 + 7H_2SO_4 = 9CO_2 + 19H_2O + 7K_2SO_4 + 14MnO_2$$

oxydiert wird. Die entstandene Kohlensäure wird wie bei den Elementaranalysen gewichtsanalytisch bestimmt und auf Glycerin umgerechnet (132 Tle. Kohlensäure = 92 Tle. Glycerin). Vorteilhaft schiebt man zwischen den Zersetzungskolben und die Trockenapparate einen kalt gehaltenen Kolben ein, in welchem sich die gröſste Menge der Wasserdämpfe kondensiert, u. läſst ferner die Dämpfe aus dem Zersetzungskolben erst durch ein aufwärts gebogenes, als Rückfluſskühler wirkendes Rohr streichen. Schlieſslich wird kohlensäurefreie Luft durch den Apparat gesaugt. — SCHAUMANN

erhielt nach diesem Verf. nicht so gute Resultate als nach dem BENEDIKT-ZSIGMONDI'schen. — Resultate bei letzterem: Glycerin: angewandt 0,1740 g, gefunden 0,1697 g; angewandt 0,4832 g, gefunden 0,4813 g. (Ar. **230**. 324—31. 23/8. [16/5.] Halle. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. Droop Richmond, *Leffmann und Beam's Methode der Fettbestimmung in der Milch.* (Vgl. **92**. I. 967.) HEHNER hatte bei Prüfung des Verf. günstige Resultate erhalten und die Ansicht ausgesprochen, dafs die gemessene Fettschicht nicht reines Butterfett, sondern ein Gemisch von Fett und Fuselöl sei. ALLEN versprach sich nur genaue Resultate bei Berücksichtigung der Temperatur, und Vf. endlich führte aus, dafs der Faktor 0,86 von LEFFMANN und BEAM jedenfalls erhalten worden sei durch Division von 0,89 (D^{50}. oder D^{60}. des Butterfetts) durch 1,032 (mittlere D. der Milch). Vf. fand nun, dafs die Temperatur, bei welcher das Fett gemessen wird, ca. 25—30° beträgt, und dafs bei dieser Temperatur D. des Butterfetts 0,92 anstatt 0,89 ist. Schon daraus ging hervor, dafs die gemessene Schicht unmöglich reines Butterfett sein konnte. Zur Prüfung des Verf. bediente sich Vf. der Originalmefsflaschen von LEFFMANN und BEAM und solcher von MÜLLER & Co. in High Holborn und wandte sowohl gewöhnliches Fuselöl, wie auch reinen Amylalkohol an. Verss. an verd. Rahm mit LEFFMANN und BEAM's Flaschen und gewöhnlichem Fuselöl ergaben Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse; die Differenz betrug nur ausnahmsweise mehr als 0,2%. Die Verss. mit den Flaschen von MÜLLER & Co. u. gewöhnlichem Fuselöl lieferten zu hohe Resultate; richtige Werte wurden erst durch Division der Fettprozente mit 1,065 erhalten. Die dritte Versuchsreihe stellt zunächst Verss. mit wechselnden Mengen der Amylalkoholmischung dar. Es ergab sich, dafs Butterfett u. Fuselöl in allen Verhältnissen mischbar sind, und dafs nach dem Vermischen von Fuselöl, H_2SO_4 und Milch kein freies Fuselöl mehr vorhanden ist, sondern dafs letzteres in Form von Amylschwefelsäure eine Mischung mit dem Butterfett gebildet hat. Die Löslichkeit dieses Fuselgemisches ist abhängig von der gegenwärtigen Säuremenge. Es ist daher wichtig, stets dieselbe Menge von jedem Reagens und stets Flaschen von gleicher Gröfse anzuwenden. Vf. nimmt 28 ccm-Flaschen und giebt in diese: 15 ccm Milch, 3 ccm Fuselölgemisch, 9 ccm konz. H_2SO_4 und benutzt zum Auffüllen ein h. Gemisch von 2 Vol. W. und 1 Vol. Säure. Als Korrektionsdivisor für die ermittelten Fettprozente gilt in diesem Falle 1,065. Die Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse ist dann eine recht befriedigende, bis auf 0,08%. — Aus der Diskussion der einzelnen Fehlerquellen zieht Vf. den Schlufs, dafs Fehler über $\pm$0,10% so gut wie ausgeschlossen sind, und dafs das Verf. für Laboratorien sehr empfehlenswert, für Molkereien hingegen immer noch zu kompliziert sei. (Anl. **17**. 144—52. [Aug.*] London.) HEFELMANN.

Alfred Partheil, *Über die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes.* An Stelle der WOLLNY'schen Modifikation der REICHERT-MEISSL'schen Methode (**87**. 1271) bringt Vf. eine Verbesserung des Verfs. von H. LEFFMANN und W. BEAM (**91**. II. 509) in Vorschlag, die darin besteht, die Bestandteile der alkal. Glycerinlsg. getrennt anzuwenden, und eine gröfsere Menge derselben zu nehmen. — In einen ca. 300—350 ccm fassenden Kolben bringt man 5,000 g des filtrierten, trockenen Butterfettes und setzt dazu 2 ccm 50%iger NaOH-Lsg. und 20 ccm Glycerin. Die Mischung wird auf dem Drahtnetz unter beständigem sanfterem Umschwenken erhitzt und so lange gekocht, bis alles W. verdampft ist. Man erhitzt nun mit kleiner Flammer weiter. Nach 15—20 Minuten ist eine klare Seifenlsg. entstanden, die man nach dem Erkalten mit 90 ccm W. und 50 ccm verd. H_2SO_4 (25 ccm Acid. sulfuric. pur. zum 1 verd.) versetzt und nach Zusatz einiger Bimssteinstückchen destilliert, bis genau 110 ccm übergegangen sind. — Vf. behauptet, dafs das Verf. schneller und zuverlässiger arbeite als die älteren Verff. Vergleichsanalysen nach dem Verf.

Vfs. und WOLLNY's (Normalverf.) fehlen. Auffällig bleibt es, dafs unter 7 Beispielen nur einmal die normale Zahl 28,1, dagegen dreimal die äufserst niedrigen Zahlen. Von 26,05 bis 26,3 und dreimal Zahlen von 27,0 bis 27,5 ermittelt wurden. Die Zuverlässigkeit des Verfs. ist somit keineswegs erwiesen. D. Ref. (ApZ. **7**. 435. Marburg. Pharm.-Chem. Inst.) HEFELMANN.

Mats Weibull, *Über Fettbestimmung im Brot.* Die direkte Extraktion von Brotpulver mit Ä. ergab niedrigere Zahlen für den Fettgehalt, als sich aus der Zus. der Rohmaterialien berechnen läfst, und auch die in der Litteratur vorliegenden Angaben führen zu einem Defizit an Fett. Wenn der Ä. nicht wasserfrei ist, enthält der Extrakt neben Fett eine beträchtliche Menge Traubenzucker. Die Erschöpfung des Brotes konnte auch dadurch nicht vollständiger gemacht werden, dafs das auf das feinste gepulverte Brotpulver mit Bimsstein verrieben und mit Kaolin wechsellagernd in die Extraktionshülse eingeführt wurde. Da nicht anzunehmen ist, dafs beim Backen ein Fettverlust eintritt, so ist es wahrscheinlich, dafs das Fett im Dextrin und der Stärke in feiner Verteilung eingeschlossen ist, und es schien am besten, diese Körper in Lsg. zu bringen und das Fett in der Fl. ebenso wie in der Milch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden 1—3 g gepulvertes Brot in einem kleinen Becherglase mit 15—30 ccm W., dem 10 Tropfen verd. H_2SO_4 zugefügt waren, eine Stunde lang unter Umrühren gekocht, dann wurde mit Marmorpulver neutralisiert, die dickflüssige M. auf Papier ausgebreitet, das Glas mit entfetteter Baumwolle ausgewischt, Papier und Baumwolle bei 100° getrocknet und in den Extraktionsapparat gebracht. Bei Anwendung von wasserfreiem Ä. wurde dann das Fett in 8 Stunden vollständig ausgezogen. Ein aus Roggenmehl und Milch gebackenes Brot, dessen Fettgehalt nach der Zus. der Bestandteile 1,47% betragen sollte, ergaben in drei Bestimmungen 1,49, 1,47 und 1,43% Fett, also die berechnete Menge. Das Fett war in wasserfreiem Ä. vollkommen l. und enthielt eine etwas geringere Menge freie Säuren als das Mehlfett. Auch Schwazbrot mit einem ziemlich grofsen Säuregehalt ergab einen fast säurefreien Extrakt. Zuweilen, namentlich bei Benutzung von kleinen Extraktionsapparaten, durch die der Ä. nur langsam durchsickert, ist längere Dauer der Extraktion nötig. Ebenso wie das Fett ist auch der Kleber innig in Stärke und Dextrin eingebettet, da durch Digestion des Brotes mit Malzauszug keine reine Proteïnsubstanz erhalten werden konnte. (ZAng. 1892. 850—51. 1/8. [Juli.].) BODLÄNDER.

D. Holde, *Die Hübl'sche Jodadditionsmethode.* Durch eine weitere Reihe von Verss. über die Jodaddition von Leinöl, Mohnöl und Rüböl gelangt der Vf. zu einer Bestätigung seiner früher aufgestellten Forderung (**91**. II. 591), dafs man nur bei Anwendung ein Jodüberschusses von etwa 75% bei allen bekannten Ölen gute, dem höchsten Jodaufnahmevermögen entsprechende Jodzahlen erhält. Beim Mohnöl genügt schon ein geringerer Überschufs. Um gut übereinstimmende Jodzahlen zu erhalten, sind aufser der Anwendung des Jodüberschusses noch besondere Vorsichtsmafsregeln beim Ablesen der Büretten nötig. Ferner sind die von FAHRION (**92**. I. 415 u. **92**. II. 190) wegen der Veränderung des Titers der Jodlsg. während der Titrierung vorgeschlagenen Korrekturen zu berücksichtigen. Auch genügt es nicht, den Titer der Jodlsg. vor der Titrierung des Jodüberschusses bei der ersten Probe festzustellen, sondern man mufs diesen Wert nach Unters. aller Ölproben kontrollieren und daraus die Veränderung der Jodlsg. während der Titrierung der einzelnen Proben berechnen u. die erhaltenen Zahlen entsprechend korrigieren. (ChZ. **16**. 1176—78. 13/8.) BODL.

Ed. Kressel, *Analyse von Kopalharzen.* Die Analyse eines nahezu farblosen Kopals von Zanzibar ist unter I mitgeteilt. Behandelt man das Harz so lange mit wasserfreiem Ä., bis nichts mehr von demselben aufgenommen wird, so bleibt ein unl. gelatinöser Rückstand, der getrocknet hornartige Beschaffenheit und die Zus. II hat. Dieser Rückstand beträgt 64,5% des gesamten Kopalharzes, und er wird in

organischen Lösungsmitteln durch Erhitzung. Wegen der Anwesenheit dieses unerhitzt unl. Rückstandes mufs Kopal vor der Verarbeitung auf Firnis geschmolzen werden. Der in Ä. l. Bestandteil des rohen Kopals ist weich und behält diese Beschaffenheit auch bei Erhitzung auf 100°. Bei Erhitzung auf 132°, geht ein Öl über, und es bleibt ein braunes brüchiges Harz der Zus. III zurück. Kopal schm. von 175—370°. Erhitzt man es vorsichtig, so entwickelt sich zuerst ein Gasgemenge, dessen Gewicht 4—5% des Kopals beträgt, und welches aus 41% CH_4, 23,5% CO_2 und 35,5% CO besteht, und darauf geht das Kopalöl über. Bei gut geleiteter Erhitzung braucht der Gewichtsverlust des Kopals bei Überführung in das l. Harz nicht mehr als 10% zu betragen. Die Zus. von Kopal, das auf 352°, 365° und 375° C. erhitzt wurde, ist unter IV, V u. VI mitgeteilt. Aus der Lsg. des erhitzten Kopals in Chlf., fällt A. einen Körper, der die Zus. VII besitzt und mit dem Erhitzungsprodukt des im Rohkopal enthaltenen unl. Bestandteiles identisch zu sein scheint.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C . . .	79,12	79,24	78,50	83,17	84,30	85,06	82,86
H . . .	10,065	11,02	10,30	10,64	10,745	10,85	10,705
O . . .	10,815	9,74	11,20	6,19	4,955	4,09	7,435

Beim Erhitzen des Kopals und des unl. Bestandteiles derselben entstehen also Körper, die um C reicher, an O ärmer sind als die Ausgangsprodukte, und deren Gehalt an H unverändert ist. (ChN. **66**. 90—91. 103—4. 26/8.) BODLÄNDER.

Alberti und **Hempel**, *Die Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Rohzuckerprodukten.* Vff. glühen die Substanz mit einer abgewogenen Menge Quarzsand, gemischt in der Muffel und wiegen die gebildeten Silikate. Die Gewichtszunahme ist ziemlich genau der Menge der anorganischen Bestandteile. Die Glührückstände sind frei von CO_2. Unter den gegebenen Verhältnissen werden weder Alkalisulfate noch Chloralkalien in nennenswerter Menge zerlegt. Es wird dadurch nachgewiesen, dafs durch die Quarzmethode die wirkliche Menge von anorganischen Bestandteilen gefunden wird. Gegen die Methode ist eingewandt worden, dafs dieselbe die Ggw. von Salpetersäure vernachlässigt, da dieselbe beim Glühen mit Quarzsand ausgetrieben wird. Vff. meinen aber, dafs ihre Methode ganz richtige Schlufsfolgerungen ergiebt, da Nitrate ebenso wie organische Stoffe zu den Melassebildern gehöre. Um den wissenschaftlichen Standpunkt Rechnung zu tragen, müfste man allerdings die Salpetersäure getrennt bestimmen, ebenso aber auch das Ammoniak. (Deutsche Zuckerindustrie 1891. Nr. 32 u. 39; BIED. **21**. 547—49. August.) SACHSSE.

L. A. Hallopeau, *Bestimmung des Peptons.* Vf. fällt die von anderen Eiweifssubstanzen befreite Peptonlsg. mit einem grofsen Überschusse von Mercurinitrat, die Lsg. mufs neutral oder schwach sauer sein. Der Nd. von Hg-Peptonat fällt augenblicklich weifs und flockig. Man läfst denselben absetzen, gieſst die Fl. und dann den Nd. auf ein gewogenes Filter, wäscht mit k. W. aus, bis das Filtrat mit H_2S nicht mehr reagiert und trocknet bei 106—108°. Multipliziert man das Gewicht des Nd. mit 0,666, so erhält man das des Peptons. Um diesen Koeffizienten zu bestimmen, hat Vf. ein bekanntes Gewicht reinen, trockenen, nach HENNINGER's Methode dargestellten Peptons mit Mercurinitrat gefällt und die Gewichtsvermehrung festgestellt. Von der Reinheit des als Basis dienenden Peptons hat er sich vorher durch Elementaranalyse überzeugt. Zur Darstellung des notwendigen Mercurinitrats wendet man das Salz des Handels an, das von etwas überschüssiger Salpetersäure befreit werden mufs. Man erhitzt 100—150 g desselben mit 1 l W. 15—20 Minuten lang im Wasserbade, filtriert und bringt das Filtrat nahe zum Kochen. Dann setzt man

unter Umrühren so lange Na-Carbonatlsg. zu, bis sich das gefällte Quecksilberoxyd nicht wieder auflöst. Man filtriert und verdünnt auf 1 l. Die Ggw. von Chloriden stört die Bestimmung nicht, wenn nur das Mercurinitrat im Überschusse angewandt wird. Andere Eiweifssubstanzen müssen vor der Peptonbestimmung entfernt werden. (Cr. **115**. 356—58. [22/8.*].) SACHSSE.

Alfred Partheil, *Über die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in narkotischen Extrakten etc.* Vf. hat sich bemüht, für die Titration der nach BECKURTS' oder DIETERICH's Verf. isolierten rohen Alkaloide einen empfindlichen Indikator zu ermitteln. An Stelle der Kochenille- und Kampechelsg. schlägt Vf. das von MYLIUS und FÖRSTER benutzte Jodeosin (Tetrajodfluoresceïn) in äth. Lsg. (0,002 g in 1 l Ä.) vor. Die Empfindlichkeit dieses gegen CO_2 beständigen Indikators erlaubt, mit $^1/_{1000}$ N.-Lsgg. zu titrieren. Alle Titrationen müssen in einer Stöpselflasche ausgeführt, und nach jedem Zusatz von Alkali mufs umgeschüttelt und bis zum Absetzen der Mischung gewartet werden. Die geringste Spur überschüssigen Alkalis giebt sich durch Rosafärbung der wss. Lsg. zu erkennen. – Jodeosin läfst sich als Indikator verwenden für: Strychnin, Brucin, Solaneenalkaloide, Aconitin, Coniin, Morphin und Cytisin; Chinin dagegen läfst sich nicht mit Jodeosin titrieren, da es in W. swl., in Ä. ll. ist. — Bei *Extr. Strychni* extrahiert man die Alkaloide nach DIETERICH aus 1 g Extrakt und fügt zu der äth. Alkaloidlsg. 75 ccm $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4, erwärmt bis zum Verjagen des Ä. auf dem Wasserbade, filtriert die Lsg. durch ein kleines Filter in einen 100 ccm-Kolben, wäscht aus und füllt bis zur Marke auf. 50 ccm Filtrat giebt man in eine 250 ccm-Stöpselflasche, versetzt mit einer fingerhohen Schicht Ä. und etwas Jodeosinlsg. und titriert unter kräftigem Umschütteln, bis die wss. Schicht eine deutliche Rosafärbung zeigt.

Bei Extr. Belladonnae, Hyoscyami, Aconiti, Conii verwendet man 2 g Extrakt zur Isolierung der Alkaloide nach DIETERICH's CaO-Verf. Während DIETERICH im Extr. Strychni in den letzten 6 Jahren 15,47—19,70% Alkaloide fand, traf Vf. mehrmals solche mit nur 9—10% an. — Bei *Bestimmung des Morphiums* im Opium nach DIETERICH trocknet Vf. das auf dem Filter oder noch im Kölbchen befindliche Alkaloid nicht bis zum konst. Gew., sondern löst es direkt in 25 ccm $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4, füllt die Lsg. auf 100 ccm auf und verwendet einen aliquoten Tl. zur Titration mit $^1/_{100}$ N.-KOH u. Jodeosin. (ApZ. **7**. 435—36. Marburg. Pharm.-Chem. Inst.) HEFELM.

G. Kottmayer, *Über Emetinbestimmung.* Vergleichende Unterss. über die Emetinbestimmung in der Ipecacuanha nach verschiedenen Verff. ergaben, dafs die ältere Methode von ZINOFFSKY (Titration des Emetins mit MEYER's Reagens) die am wenigsten zuverlässigen Resultate, und das die Verff. von FLÜCKIGER u. KREMEL weit von einander abweichende Werte liefern. FLÜCKIGER extrahiert 10 g lufttrockene M. mit 50 ccm ammoniakal. Chlf. 10 Stunden lang und erhält nach dem Verdunsten des Chlf. und Trocknen einen dunkelbraunen Rückstand, der nach den Unterss. von KREMEL keineswegs reines Emetin darstellt, sondern fast zur Hälfte aus Nichtemetin besteht. Vf. fand nun aufserdem, dafs die Extraktion des Emetins nach FLÜCKIGER keine vollständige ist, da die bereits extrahierte Ipecacuanha nach erneuter Behandlung nach FLÜCKIGER wiederum Emetin liefert, auch nach Behandlung mit alkoh. NH_3 abermals Emetin liefert. Endlich ergab sich, dafs die von KREMEL vorgeschlagene Verbesserung der FLÜCKIGER'schen Methode keineswegs alles Emetin der Ipecacuanha liefert und überhaupt nur unter genauester Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen die Erlangung vergleichbarer Resultate ermöglicht.

Die zweite, expeditive Emetinbestimmungsmethode von KREMEL (Verreiben und Austrocknen von 10 g $Ca(OH)_2$ und Ipecacuanhapulver und Extraktion mit Chlf.) liefert weder völlig reines, noch alles Emetin. Durch die CaO-Behandlung des Wurzelpulvers wird nicht sämtliches Emetin aus seinen Salzen freigemacht. — Auch bei

Extraktion des Ipecacuanhapulvers nach Behandlung mit alkoh. NH_3 wurde nicht alles Emetin gewonnen, da unter Entweichen von NH_3 das ursprünglich in der Wurzel enthaltene Salz partiell zurückgebildet wird. — Fernere kritische Verss. betrafen das Verf. von LLOYD, bei welchem die Bindung der Ipecacuanhasäure an Eisenoxyd erfolgt. Die Resultate waren wenig befriedigend, da $FeCl_3$ Zerss. hervorrief. — Unter Beibehaltung der LLOYD'schen Grundidee, die Pflanzensäuren und Gerbstoffe der Ipecacuanha an Schwermetalle zu binden, ersetzte Vf. $FeCl_3$ durch Pb-Acetat: 15 g Pulv. Ipecac. wurden in einer Medizinflasche mit 148 ccm 90%igen A. u. 2 ccm HCl (D. 1,2) versetzt und wohlverkorkt 4 Tage unter öfterem Schütteln bei 40° digeriert. Von der klar abgesetzten, auf 15° abgekühlten Fl. wurden 100 ccm abpipettiert und in einer Schale mit 20 ccm alkoh. Pb-Acetatlsg. (1 : 10 50%igem A.) gemischt, worauf nach Zusatz von 15 $Ca(OH)_2$ im Wasserbade unter Rühren zur Breikonsistenz eingeengt wurde. Nach Zusatz von 5% mittelfeinem Glaspulver wurde der Brei zur Trockne gebracht und darauf 10 Stunden mit Chlf. extrahiert. Der Extraktionsrückstand wurde gewogen, darauf nach Lsg. des Emetins in 2 ccm N.-HCl wieder gewogen und das Emetin aus der Differenz bestimmt. — Resultate befriedigend. — Auf diese Weise ermittelte Vf. Emetin in Rio-Ipecacuanha: 2,37, 2,24%; in Singapore-Ipecacuanha 2,22, 2,3% und in Carthagena-Ipecacuanha 1,81%. (PP. **25**. 913—15. und 933—38. Troppau. Fabr. v. G. HELL & Co.) HEFELMANN.

A. Baudry, *Eine neue Methode zur schnellen und einfachen Bestimmung des Stärkemehls in den Kartoffeln und in der Handelsstärke.* Das Verf. ist bereits (**92**. I. 339. 509) mitgeteilt worden. SAARE bemängelt zunächst die Probeentnahme von nur 10 Knollen, zumal eine Reibe nicht existiert, welche ein sehr feines Reibsel ohne Stücken und Schalen aus 10 Kartoffeln ohne Entmischung liefert. Aber selbst bei Existenz einer solchen Reibe würde die Entmischung der Probe unfehlbar eintreten. BAUDRY hat ferner nicht mikr. festgestellt, daſs alle Zellen aufgeschlossen und entleert waren. Endlich hat BAUDRY nicht berücksichtigt, daſs die Kartoffeln 0,4 bis 3,4% Dextrose und Rohrzucker von weit geringerer Ablenkung als die l. Stärke enthalten und das Resultat beeinträchtigen. — Das Verf. zur Bestimmung der Handelsstärke nach BAUDRY beurteilt SAARE günstig. (D. **285**. 238—39.) HEFELM.

X, *Zur Milchsäurebestimmung.* Der Vf. zählt die bisher veröffentlichten Methoden zur Säurebestimmung in der Milch auf. Derselbe hält die Bezeichnung „Grad" für die Acidität nicht für so geeignet, als die Berechnung der letzteren in Promille Milchsäure. Als Verf. läſst sich auch folgendes sehr gut verwenden, das einige Ähnlichkeit mit der THOERNER'schen Methode zeigt. Man mischt 10—20 ccm Milch mit dest. W. (bei 20 ccm Milch ist ein Wasserzusatz auch schon zu umgehen, bei Rahmsäurebestimmung aber nötig), setzt Phenolphtaleïnlsg. hinzu u. titriert — am besten aus der GREINER'schen Gummiballonbürette — mit $^1/_4$N.-Natronlauge. Beim Titrieren ist tüchtig zu schütteln. 1 ccm der Natronlauge entspricht 22,5 mg Milchsäure. Frische Milch, die nach SOXHLET eine Acidität von 3—4 Säuregraden besitzt, enthält 1,35—1,8‰ Milchsäure, frisch zentrifugiert 1,8—2,2‰; wahrgenommen wird die Säure erst bei 3,15—3,6‰ Milchsäuregehalt. — Rahm enthält je nach seiner Fabrikationsmethode 5,85—7,65‰ daran. (MZ. **21**. 609—11. 3/9.) PROSKAUER.

Thos. B. Stillman, *Die Analyse von Dampfcylinderabsätzen.* Die in den Cylinder der Dampfmaschinen sich absetzenden Verunreinigungen bestehen entweder nur aus W., Ölen, die in Ä. l., und solchen, die darin unl. sind, Kohle und Eisenoxydul, oder sie enthalten daneben noch Kesselstein bildende Substanzen. Zuweilen findet sich auch Kupfer und Zink in den Absätzen, die durch die Einw. der freien Ölsäuren auf Messingteile hineingelangt sind. Für die Analyse der Absätze giebt der Vf. ein Schema an. (JACh. **6**. 321—25. Stevens Inst. of Technology. Juni. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Richard Kissling, *Die Prüfung sogenannter „hochtestiger" Leuchtöle (Sicherheitsöle) auf ihre Entflammbarkeit.* Der amtliche ABEL'sche Petroleumprober läfst sich auch für „höhertestige" Öle anwenden, wenn deren Entflammungspunkt 40° nicht überschreitet, da die Teilung des beigegebenen amtlichen Thermometers soweit reicht. Das Wasserbad ist in diesem Falle statt auf 55° auf ca. 65° zu erhitzen. Vf. möchte jedoch noch weiter gehen und auch diejenigen Sicherheitsöle des Handels im ABEL'schen App. prüfen, deren Entflammungspunkt wesentlich über 40° liegt. Bisher wurde zu dieser Prüfung fast immer der TAGLIABUE'sche Prober herangezogen. Bei Olen, deren Entflammungspunkt zwischen 40 und 50° liegt, ist das Wasserbad auf 75° zu erwärmen, bei noch höher liegendem Entflammungspunkt stets auf 95—100°. Unter 17 Einzelbestimmungen kam nur einmal eine Differenz von 1,5° und zweimal eine solche von 1° vor. (ChZ. **16**. 1070. Bremen.) HEFELMANN.

H. Helbing und **F. W. Passmore**, *Untersuchung von Desinfektionsmitteln aus Steinkohlenteer.* Folgender Weg zur eingehenden Unters. wird vorgeschlagen: 50 g Substanz werden mit der gleichen oder doppelten Menge Ä. verd. und mit 100 g 10%iger NaOH-Lsg. ausgezogen. Die zurückbleibenden KW-stoffe werden darauf mit Na_2CO_3-Lsg. oder KOH-Lsg. so lange ausgeschüttelt, bis sie frei von Phenolen und Säuren sind. Die äth. Lsg. der KW-stoffe wird darauf mit W. gewaschen, die alk. Lsg. umgekehrt mit Ä. — Die äth. Lsg. der KW-stoffe wird nun 3—4mal mit 20 ccm verd. H_2SO_4 zur Entfernung der Basen, mit W. schliefslich völlig ausgewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Verjagung des Ä. auf dem Wasserbade werden die KW-stoffe fraktioniert. Das unter 200° Übergehende ist meist leichtflüssig, über 200° werden die Fraktionen durch die Ggw. von Naphtalin häufig fest, um über 250° wieder dickflüssig zu werden. Die Fraktionen: unter 200°, von 200 bis 250°, von 250—300° und über 300° werden gewogen. — Die Phenole und Fettsäuren der alk. Lsg. setzt man durch H_2SO_4 in Freiheit und trennt die Fettsäuren ab. Zur Abscheidung des Phenols aus dem Phenolgemisch bedient man sich der fraktionierten öfteren Ausscheidung mittels H_2SO_4, wobei Phenol zuerst ausgeschieden wird, selbst bei Ggw. sehr geringer Mengen. Die von 150—210° übergehenden Teile werden als Kresole angesehen, wenn Phenol selbst nicht nachgewiesen werden konnte. Über 250° fangen die aus der Harzseife stammenden Harzsäuren an zu destillieren. — Die aus den äth. KW-stofflsgg. extrahierten Basen werden nicht getrennt, sondern als Sulfate verdampft und gewogen. — Als Wertmesser dient bei allen derartigen Desinfektionsmitteln der Gehalt an Kresolen. (PZtg. **37**. 480—81. London.) HEFELMANN.

Th. Waage, *Zur Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehl.* Vf. bespricht in kritischer Weise die vorliegenden Verf. zur Erkennung des Weizenmehles im Roggenmehl. Günstig werden beurteilt die anerkannt zuverlässigen Methoden von WITTMACK, welche sich gründen: 1 auf die verschiedene Gröfse u. Wandstärke der Weizen- und Roggenhaare und 2. auf die verschiedene Verkleisterungstemperatur der Weizen- und Roggenstärke. Als wenig vorteilhaft und als zu umständlich charakterisiert Vf. das Verf. von STEENBUSH, bei welchem behufs Isolierung der Schalenteile, Haare etc. 150—200 g Mehl nach vorgängiger Verkleisterung mit Malzauszug und schliefslich NaOH-Lsg. behandelt werden. Noch weniger findet das jüngst von KLEEBERG (**92**. II. 559) angegebene Verf. den Beifall Vfs. BENEKE's Verf., das sich auf die Eigenschaft des Roggenmehles gründet, vorwiegend blaue Kleberzellen zu enthalten (**91**. II. 602) ist (wie auch Ref. schon betonte **91**. II. 602) nur zur Ermittlung von Roggen- im Weizenmehl geeignet, ein Fall, der seitlänger als 10 Jahren kaum beobachtet worden ist: im Handel wird Roggenmehl mit Weizenmehl, Weizenmehl aber nicht mit Roggenmehl verfälscht. (ApZ. **7**. 430. Berlin.) HEFELMANN.

Schlufs der Redaktion: den 20. September 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. Nr. 15. 12. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Le Chatelier, *Über das Prinzip der maximalen Arbeit.* Nach BERTHELOT's Prinzip sollen diejenigen Rkk. unter den möglichen sich abspielen, welche die gröfste Reaktionswärme besitzen; nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre werden hingegen diejenigen bevorzugt, bei deren Verlauf die in maximo zu gewinnende äufsere Arbeit (Änderung der freien Energie) den höchsten Wert besitzt. Ersteres Prinzip, das verhältnismäfsig leicht experimentell zu prüfen ist, hat sich in vielen Fällen bewährt; letzteres, an dessen strenger Gültigkeit heute unmöglich mehr gezweifelt werden kann, konnte bisher nur vereinzelt an der Erfahrung geprüft werden, weil die Bestimmung der Änderung der freien Energie eines chemischen Umsatzes nur selten sich ermöglicht.

BERTHELOT's Prinzip fordert für die Möglichkeit einer Rk.:

$$L < 0;$$

die Prinzipien der Wärmelehre fordern:

$$L - ST < 0,$$

wenn L die Änderung der Gesamtenergie, S diejenige der Entropie u. T die absolute Temperatur bedeutet. Die beiden Prinzipien werden identisch, wenn die entropische Energie:

$$ST = 0$$

wird, und dies scheint in der That häufig der Fall zu sein, und zwar um so häufiger, je gröfser die Reaktionswärme, und je niedriger die Temperatur ist. (Cr. **115**. 167 bis 169. [18/7.*]. NERNST.

G. Hinrichs, *Über den mechanischen Unterschied zwischen dem Cyan und den Halogenen.* Die Formeln des Vf. (**92**. II. 147) ergeben, dafs ein Paraffin mit endständiger Substitution um so höher siedet, je gröfser das Atomgewicht des eingeführten Radikals ist; so sieden die Bromide höher als die Chloride und die Jodide wieder höher als die Bromide. Die Cyanverbb. machen eine Ausnahme, indem sie durchweg höher sieden, als die entsprechenden Jodide, trotzdem die Gruppe Cy viel leichter ist als J. Vf. erblickt darin einen Beweis, dafs die Cyangruppe etwas wesentlich Verschiedenes ist von einem Element, und schliefst, dafs, wenn auch die Elemente zerlegbar seien, sie doch etwas ganz anderes wären als die Radikale (man sieht, Vf. weifs sich zu helfen! D. Ref.). (Cr. **115**. 177—79. [18/7.*]. NERNST.

A. Hantzsch u. **A. Miolati**, *Über die Beziehungen zwischen der Konfiguration und den Affinitätsgröfsen stereoisomerer Stickstoffverbindungen.* Mit der Ermittelung der OSTWALD'schen Affinitätsgröfsen einer Anzahl asymmetrischer Oximsäuren beginnen Vff. ihre Unterss. über die physikalischen Eigenschaften stereoisomerer Stickstoffverbb. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit geschah bei 25° nach der Methode von F. KOHLRAUSCH. Die Konstanten der vier untersuchten *α-Oximidsäuren* waren von der gleichen Gröfsenordnung (0,0995, 0,0514, 0,0830, 0,0685 bei der *α*-Oximidessigsäure bis *α*-Oximidovaleriansäure); da die weiteren Untersuchungen ergaben, dafs bei einer Änderung der Konfiguration der Säure die Affinität um etwa

den zehnfachen Betrag sich ändert, so sind die obigen Säuren sicherlich von der gleichen Konfiguration, u. zwar enthalten sie sämtlich das Hydroxyl in der Nachbarstellung zum Carboxyl (z. B. $\begin{matrix}H-C-COOH\\ \|\\ N-OH\end{matrix}$ u. nicht $\begin{matrix}H-C-COOH\\ \|\\ OH-N\end{matrix}$). Möglicherweise erklären sich die immerhin nicht unbedeutenden Unterschiede in den Affinitätskonstanten jener Säuren aus der verschiedenen absoluten Entfernung der Hydroxylgruppe vom Carboxyl, welche durch die verschiedene Anziehung von H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7 auf die Gruppen COOH und OH bedingt ist.

Die Unters. der *Cyanoximidoessigsäure* (Affinitätskonstante 1,39) gab über ihre Konfiguration keinen Aufschluſs; der Vergleich der beiden Stereoisomeren der *Phenyloximidoessigsäuren* lehrte, daſs die mit Nachbarstellung von Carboxyl und Hydroxyl die schwächere ist (0,18 und 1,55); umgekehrt meinen Vff. nun auch mit Sicherheit aus der Leitfähigkeit auf die Konfiguration zweier derartiger Isomere schlieſsen zu dürfen. Übrigens wandelt sich von den beiden obigen Säuren die Anti- in die Synsäure gewissermaſsen durch Autokatalyse allmählich um, wie aus der Änderung der Leitfähigkeit zu schlieſsen ist.

Ähnlich wie die Thiophensäure 5,5 mal stärker ist als die Benzoësäure, ist auch *Thienylsynketosäure* (0,503) erheblich (3-mal) stärker, als die entsprechende Phenylsynketoximcarbonsäure. — Auch die β-Oximidosäuren existieren vorwiegend in der Konfiguration mit Nachbarstellung von OH und COOH; in vielen Fällen aber bilden sie die inneren Anhydride (sog. Synoxazolone). Bei den stereoisomeren β-Oximidosäuren wird im Gegensatz zu den α-Verbb. die saure Natur durch Zuwendung der beiden Hydroxyle gestärkt. *γ-Oximidosäuren* bestehen fast ausschlieſslich in der Konfiguration mit Nachbarstellung. Schlieſslich wurden auch von einer Anzahl *Dioximidosäuren* die Affinitätskonstanten gemessen.

Allgemein ergab sich der Satz, daſs die labilen und leichter löslichen Säuren stets stärker sind als die isomeren stabilen und schwerer löslichen, was in dem Verhalten der stereoisomeren Äthylenverbb. sein Analogon findet; überall besteht also die Neigung, aus einem Systeme mit stärkerer Dissociation in ein solches mit schwächerer Dissociation sich spontan umzuwandeln. (ZP. **10**. 29/7. 1—34. Lab. Zürich.) NERNST.

Svante Arrhenius, *Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen.* Die Messungen, welche sich hauptsächlich auf die Diffusion von in W. gel. Elektrolyten bei Ggw. eines zweiten gel. Stoffes erstreckten, wurden nach der von SCHEFFER (**88**. 993) angegebenen Methode ausgeführt, und zwar bei Temperaturen von 8—13°. Zusatz von Nichtleitern erniedrigt die Diffusionsgeschwindigkeit der Salze, und zwar, wie es scheint, diejenige der stark dissociierten hauptsächlich infolge Veränderung ihrer Ionenreibung, diejenige der wenig dissociierten aber gleichzeitig auch dadurch, daſs sie ihren Dissociationszustand beeinflussen. Zusatz fremder gelöster Leiter wirkt wesentlich anders, u. zwar am auffälligsten, wenn der diffundierende Stoff eine starke Basis oder Säure, und der hinzugesetzte Stoff ein Neutralsalz ist, in welchem Falle die Diffusionsgeschwindigkeit häufig eine bis zur Verdoppelung steigende Vergröſserung erfährt.

Vf. diskutiert eingehend, inwieweit die beobachteten Erscheinungen sich aus der älteren Theorie der Diffusionserscheinungen erklären lassen, welche eine Anziehung zwischen Salz u. W. als treibende Kraft ansieht; letztere ist gänzlich unfähig hierzu und tritt fortwährend mit den Thatsachen in Widerspruch. Hingegen vermag die neuere, von NERNST (**88**. 1453) gegebene Theorie, welche als die treibende Kraft den osmotischen Druck, der die Reibung der Moleküle oder Ionen überwindet, erblickt, sogar quantitativ die Versuchsdaten zu deuten, und insbesondere die Vergröſserung der Diffusionsgeschwindigkeit eines Elektrolyten durch Zusatz eines zweiten auf die

Wirkung der elektrostatischen Ladungen zurückzuführen, welche die Diffusion begleiten.

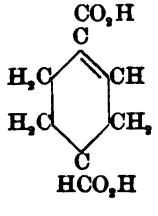
Vermutlich ist eine Anziehung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff vorhanden, die aber, wenigstens bei verd. Lagg., wo der osmotische Druck die treibende Kraft ist, gänzlich sekundären Charakters ist, u. dabei wohl geeignet erscheint, um gewisse Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch zu erklären, die um so gröfser werden, je konzentrierter die Lsg. ist. Insbesondere wird gezeigt, dafs die Veränderlichkeit des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration jedenfalls zum Teil auf eine derartige Anziehung zurückzuführen sei, deren Wirkung man in dem Umstande wiederfindet, dafs die Gefrierpunktserniedrigung gelöster Salze häufig schneller ansteigt als der Konzentration proportional. Aufserdem ist bei Salzen für die Veränderlichkeit des Diffusionskoeffizienten noch der Umstand mafsgebend, dafs ihr Dissociationszustand mit der Konzentration variiert. (ZP. **10**. 51—95. 29/7. Stockholm.) NERNST.

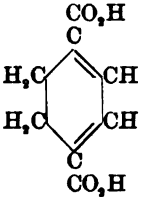
G. Neumann und **F. Streintz**, *Das Verhalten des Wasserstoffs zu Blei und anderen Metallen.* Geschmolzenes Blei besitzt die Fähigkeit, Wasserstoff zu okkludieren, wenn auch nur in sehr geringem Grade (ca. ein 0,1-faches seines Volums); die Verss. wurden in der Weise angestellt, dafs geschmolzenes Blei durch Hindurchleiten mit Wasserstoff gesättigt u. hierauf letzterer nach Hindurchleiten von Sauerstoff als W. gewogen wurde. Auch Gold in feinverteilter Form absorbiert verhältnismäfsig viel Wasserstoff, wenn auch nicht in dem Mafse wie Pt oder gar Pd; noch weniger Kupfer, Aluminium, Eisen u. Nickel; Kobalt hingegen okkludiert auffallender Weise sehr reichlich. Meistens nimmt bei derselben Probe das Okklusionsvermögen bei Wiederholung der Versuche ab. (W. **46**. 431—48. Phys. Inst. Graz.) NERNST.

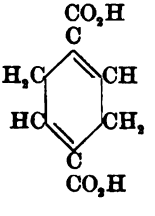
Organische Chemie.

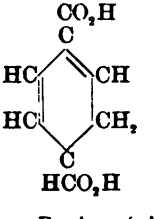
F. Becke, *Krystallform und optische Eigenschaften des salzsauren Cystins*, $C_6H_{12}N_2S_2O_4.2HCl$. Mit einer Figur. Die nach der b-Axe nadelförmigen Krystalle der stark linksdrehenden Substanz sind monoklin, hemimorph, mit 3,3944 : 1 : 1,3468 u. ac = 98° 58′ 30″. (ZK. **19**. 336—39. 1/9. 91. Prag.) NIES.

W. Muthmann, *Über Isomorphismus einiger organischer Substanzen.* Teils nach eigenen, teils nach von HAUSHOFER durchgeführten Unterss. konstatiert der Vf. für mehrere chemisch sicher verschiedene Körper eine an Identität grenzende Ähnlichkeit der krystallographischen Elemente. Zunächst sind es die von v. BAEYER hergestellten vier Bariumsalze: 1. *Δ^1-tetrahydroterephtalsaures Barium*, u. zwar dessen Form mit 3,5 aq. (oder nach Analogie mit den übrigen Salzen vermutlich mit 4 aq.), während die trikline Form mit 1,5 aq. hier nicht weiter in Betracht kommt; die

1.


2.


3.


4.


rhombische Form hat 0,3156 : 1 : 0,3487. 2. *$\Delta^{1,5}$-dihydroterephtalsaures Barium* (wie die übrigen mit 4 aq.) ist ebenfalls rhombisch mit 0,3170 : 1 : 0,3445, und für 3. das *$\Delta^{1,5}$-*, und für 4. das *$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsaure Barium* konstatieren HAUSHOFER u.

der Vf. „vollständige Übereinstimmung". — Als ein weiteres Beispiel von Isomorphie bei chemischer Verschiedenheit führt der Vf. den Diacetyl-p-dioxyterephtalsäureäthylester (A.) u. den Diacetyl-p-dioxysuccinylobernsteinsäureäthylester (B) an: beide sind monoklin mit folgenden, nahe bei einander liegenden Axenverhältnissen:

A. $a : b : c = 1{,}9292 : 1 : 1{,}2037$; $ac = 71° 1'$.
B. $a : b : c = 1{,}9771 : 1 : 1{,}2240$; $ac = 69° 47{,}5'$.

Dieser krystallographischen, an Identität grenzenden Übereinstimmung steht eine andere Erscheinung gegenüber, die der Vf. als *Symmorphismus* bezeichnet. *Symmorphe* Körper sind ihm solche, die, „obwohl sie keine Ähnlichkeit in der Krystallform aufweisen, dennoch Mischkrystalle zu bilden im Stande sind." An Beispielen führt der Vf. als sonst schon bekannt *Succinylobernsteinsäureester* und *p-Dioxyterephtalsäureester*, nach eigenen Beobachtungen $\Delta^{1,3}$- u. $\Delta^{1,4}$-*Dihydroterephtalsäureester* an. (ZKr. **19**. 357—67. 1/9. 91. München.) NIES.

A. Tornquist, *Krystallographische Untersuchungen an organischen Verbindungen. Mit 5 Figuren.* 1. *Phenylendiazosulfid*, $C_6H_4<\overset{N}{S}>N$; F. 36—37°; rhombisch mit 0,75219 : 1 : 0,34796. — 2. *Dinitrophenylessigsäuremethylesteraxobenzol*:

$$C_6H_3(NO_2)_2—\overset{N—NHC_6H_5}{\overset{\|}{C}}—COOCH_3,$$

F. 182°; monoklin mit 1,4459 : 1 : 1,6885 und $ac = 103° 22'$. — 3. *Schwefligsaures Platosammoniumoxydnatron*, $(2H_3N.Pt.2SO_2).O_2.Na_2.5{,}5H_2O$; rhombisch mit 0,8731 : 1 : 1,4456. — 4. *Arecolinplatinchlorid*, $(C_8H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$; rhombisch mit 0,859 : 1 : 1,004. — 5. *Salpetersaures Cytisin*; es gelang, frühere, von SCHALCH (1868) und CALDERON (1880) an ungenügendem Material ausgeführte Unterss. zu vervollständigen; hiernach krystallisiert das Salz monoklin mit 0,8049 : 1 : 0,7258 und $ac = 68° 4'$. — 6. *Salzsaures Cytisin*, $C_{11}H_{14}N_2O.HCl.H_2O$; rhombisch mit 0,6385 : 1 : 0,4619. (ZKr. **19**. 368—73. 1/9. 91. Göttingen.) NIES.

A. Eichengrün, *Über die krystallographischen Beziehungen einiger Bromderivate des Anhydroecgonins. Mit 3 Figuren.* Über die innigen krystallographischen Bezüge einer Reihe von hierher gehörigen Körpern giebt die folgende Tabelle Aufschluſs. Die Körper teilen sich in eine quadratisch krystallisierende Unterreihe mit $3H_2O$ (A) u. eine monokline (B), die wasserfrei ist:

1. *Salzsaures Anhydroecgonindibromid*, $C_5H_7N(CH_3)—CHBr—CHBr—COOH.HCl$; der quadratisch krystallisierende Körper mit $3H_2O$ wurde zwar gewonnen, aber vor dem Messen zu chemischen Zwecken verbraucht. — 2. *Bromwasserstoffsaures Anhydroecgonindibromid*, $C_5H_7N(CH_3)—CHBr—CHBr—COOH.HBr$. — 3. *Salzsaures β-Lakton des α-Bromecgonins*, $C_5H_7N(CH_3)—CH—CHBr—COO.HCl$. — 4. *Bromwasserstoffsaures β-Lakton des α-Bromecgonins*, $C_5H_7N(CH_3)—CH—CHBr—COO—HBr$. — 5. *Bromwasserstoffsaures Anhydroecgoninhydrobromid*, $C_5H_7N(CH_3)—CHBr—CH_2—COOH.HBr$; es gelang nicht, den entsprechenden wasserhaltigen Körper darzustellen.

	A.		B.		
	a : c	F.	a : b : c	ac	F.
1.	n. best.	169°	1,6003 : 1 : 3,3924	89° 43′	174°
2.	1 : 2,2373	183°	1,8065 : 1 : 3,3204	89° 47′	188°
3.	1 : 2,2850	197°	1,8250 : 1 : 3,4780	88° 57′	202°
4.	1 : 2,3620	211°	1,8065 : 1 : 3,3650	89° 39′	216°
5.	n. bekannt	—	1,8229 : 1 : 3,3156	89° 41,5′	250°.

(ZKr. **19**. 374—85. 82. 1/9. Aachen. Min. Inst. d. techn. Hochsch.) NIES.

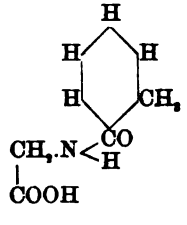
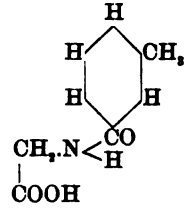
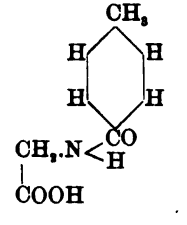
A. Schmelcher, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen in der Reihe der Glykokollderivate. Mit 25 Figuren.* Die Unterss. beziehen sich auf Körper, die von K. KRAUT (vgl. **90**. II. 646; **92**. I. 134) dargestellt worden waren, und im zweiten Teile der Arbeit ist der Vf. bemüht, die krystallographischen Resultate im Sinne der KRAUT'schen Ansichten über die Konstitution der untersuchten Körper auszudeuten. Die krystallographischen Konstanten der Körper wurden wie folgt bestimmt: 1. *Glykokoll* (*Glycin, Amidoessigsäure*); in guter Übereinstimmung mit den von SCHABUS (1855) ausgeführten Messungen ergab sich ein monoklines System mit 0,8532 : 1 : 0,4530; ac = 68° 21,5′. — 2. *Monochloressigsäure*; aus W. krystallisiert; monoklin mit 0,8176 : 1 : 0,5633; ac = 70° 43,25′. — 3. *Glykolsäure* (*Oxyessigsäure*); die schon

1. $CH_2.NH_2$ | $COOH$ 2. $CH_2.Cl$ | $COOH$ 3. $CH_2.OH$ | $COOH$

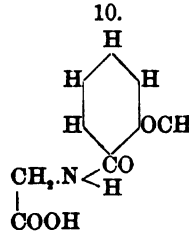
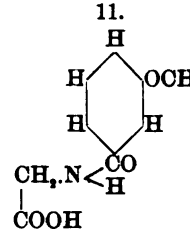
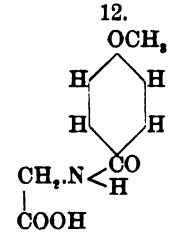
früher von GROTH gemessenen Krystalle ergaben 1,77 : 1 : 1,34; ac = 65°. — 4. *Sarkosin* (*Methylglykokoll*); aus schwach alkohol. Lsg. krystallisiert; rhombisch in vier verschiedenen Typen mit 0,7959 : 1 : 0,9038. — 5. *Diglykolamidsäure*; die von KRAUT dargestellten Krystalle sind rhombisch mit 0,7055 : 1 : 0,4738. — 6. *Hippursäure*

4. $CH_2.N<^{CH_3}_{H}$ | $COOH$ 5. $CH_2.N<^{CH_2.COOH}_{H}$ | $COOH$ 6. $CH_2.N<^{CO.C_6H_5}_{H}$ | $COOH$

(*Benzoylglykokoll*); die von BODEWIG herrührenden Zahlen werden bestätigt; hiernach ist der Körper rhombisch mit 0,8391 : 1 : 0,8616. — 7.—9. *Tolursäuren*; von denselben sind die o- und die p-Säure leicht krystallisiert zu erhalten, erstere aus W., A. oder Ä., letztere aus Essigäther; dagegen versagten bei der m-Säure fast alle Lösungsmittel, u. nur bei langsamem Verdunsten aus W. wurden meſsbare Krystalle

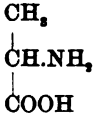
7.  8.  9. 

erhalten. Alle drei sind monoklin, *o-Tolursäure* mit 1,3431 : 1 : 1,2821 und ac = 77° 8′; *m-Tolursäure* mit 1,1198 : 1 : 0,3346 und ac = 89° 42′; *p-Tolursäure* mit 1,1058 : 1 : 1,3763 u. 85° 32′. — 10.—12. *Methyloxybenzursäuren*: *o-Methoxybenzursäure* (*Methylosalicylursäure, Methoxybenzoylglykokoll*); die von KRAUT dargestellten

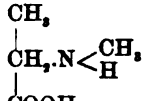
10.  11.  12. 

Krystalle sind rhombisch mit 0,7791 : 1 : 1,4478. *m-Methoxybenzursäure*; aus A. krystallisiert; monoklin mit 1,1098 : 1 : 1,5849 und ac = 73° 7′. *p-Methoxybenzursäure* (*Anisursäure*); aus A. krystallisiert; monoklin mit 1,0856 : 1 : 1,5183 und ac = 73° 31′. — 13. *Alanin* (*α-Amidopropionsäure*); aus den verschiedensten Lösungsmitteln werden Krystalle erhalten, meßbare aber nur durch langsames Verdunsten der wss. Lsg.; rhombisch mit 0,9971 : 1 : 0,4949. — 14. *Methylalanin*; die von KRAUT dargestellten Krystalle sind rhombisch mit 0,7406 : 1 : 0,8501. — 15. *Benzoylalanin*;

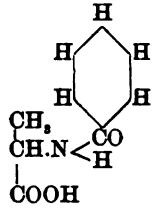
13.



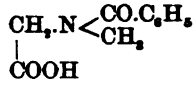
14.



15.



16.



aus absolutem A. krystallisiert; monoklin mit 1,0728 : 1 : 0,8506 u. ac = 78° 32,5′. — 16. *Benzoylsarkosin*; aus etwas alkohol. W. krystallisiert; monoklin mit a : b = 1,0802 : 1; ac = 74° 38′; die Vertikalaxe war wegen Mangels an begrenzenden Flächen unbestimmbar. (ZKr. **20**. 113—42. 17/3. München.) NIES.

Arthur W. Crossley, *Über das optische Verhalten des Dulcits und seiner Derivate.* Nach den Verss. von FISCHER und HERTZ (**92**. I. 853) hat der Dulcit ein symmetrisches Molekül und kann nicht optisch aktiv sein. Da nach BOUCHARDAT sowohl Diacetyl- als Tetracetyldulcit die Polarisationsebene drehen soll, wurde dessen Verss. wiederholt und nicht beetätigt. Hiermit schwindet die einzige thatsächliche Angabe, die gegen die Anwendung der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom in der Zuckergruppe bestand. (B. **25**. 2564—65. 19/9. [3/8.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Y. Shimoyama, *Zur Kenntnis von einer neuen ungesättigten Fettsäure.* Die in Japan unter dem Namen „Zuwabuki" bekannte immergrüne Gartenpflanze Senecio Kämpferi D. C. hat die Eigenschaft, die Haut rot zu färben. Letzteres wird durch eine Säure bewirkt, welche vom Vf. aus den zerschnittenen Rhizomen der Pflanze mittels A. (60%ig.) unter Zusatz von Na_2CO_3, Ausschütteln des alkoh. Rückstandes mit Ä. isoliert und *Seneciosäure*, $C_5H_8O_2$ (F. 65°, farbl., seidenglänzende, geruchlose Nadeln aus h. W., Prismen aus A., wl. in k. W., ll. in h. W., sll. in A. Ä., Chlf.), genannt wurde. Die Seneciosäure treibt Kohlensäure aus ihren Salzen, gehört in die Reihe der einbasischen Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$, hat mit der Tiglinsäure und Angelikasäure die gleiche empirische Formel, ist aber mit denselben nicht identisch. Derivate derselben sind: 1. *Seneciosaures Silber*, $C_5H_7AgO_2$, weiße glänzende Blättchen aus h. W.; ziemlich lichtbeständig. — 2. *Calciumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ (farbl., nadelförmige Krystalle, ll. in W.), mittels $CaCO_3$. — 3. *Dibromid*, $C_5H_8Br_2O_2$ (F. 107°, farbl. Krystalle aus CS_2; ll. in A., Ä., Chlf.), mittels Brom in CS_2-Lsg. — 4. *Bromhydroseneciosäure*, $C_5H_8HBrO_2$ (F. 71°, farbl. Nadeln aus CS_2; unl. in W.; ll. in A., Ä., CS_2, Chlf.), mittels bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. — Nascierender Wasserstoff wirkt auf Seneciosäure nicht ein. — Die Unters. wird fortgesetzt. (ApZ. **7**. 453—54. 7/9. Tokio (Japan). Pharm. Inst. d. kais. Univ.) WACHTER.

Wilhelm Wislicenus, *Über den Äthylester der inaktiven Äpfelsäure.* Wird die Reduktion des Oxalessigesters (**92**. I. 126) möglichst rasch, bei guter Kühlung und in stets sauer gehaltener Lsg. ausgeführt, so wird die Verseifung zum großen Teil vermieden und in *Äpfelsäurediäthylester*, $C_8H_{14}O_5$, erhalten, K. 255°, K_{27}. 150—152°,

D^{21}_4. 1,124. Die Verseifung muſs, wie bei β-Methyläpfelsäure beschrieben, geschehen (**92**. I. 935), sonst wird das Na-Salz nur sirupartig erhalten. (B. **25**. 2448—49. 19/9. [19/7.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

M. Conrad, *Über die sogenannte Isarabinsäure.* Vf. hat BALLO's Verss. (**89**. I. 622) wiederholt und kommt, wie schon SCHEIBLER (B. **25**. 1964), zu dem Schlusse, daſs der Eisenvitriol nicht reduzierend, sondern nur wasserentziehend auf die Weinsäure wirkt. Die Isarabinsäure ist sehr unbeständig, ihr in W. und A. ll. saures K-Salz liefert Weinstein, wenn die einige Minuten mit KHO gekochte Lsg. durch Essigsäure angesäuert wird, und Weinsäure, wenn mit Bleiessig gefällt und das Pb-salz durch H_2S zerlegt wird. (B. **25**. 2446—48. 19/9. [18/7.].) WAGNER.

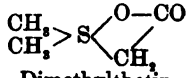
F. Zecchini, *Molekulargewicht des Metaldehyds.* Die Unterss. der Molekulargröſse des Metaldehyds mit den Hilfsmitteln der früheren Zeit konnte zu keinem abschlieſsenden Ergebnis führen, obwohl man in den Lehrbüchern nach HANRIOT und ÖCONOMIDES (**81**. 682) die Formel $(C_2H_4O)_3$ anführt. Die besten Lösungsmittel für Metaldehyd sind Chlf. und Phenol, das letzte l. bei 42—45° mehr als 4% ohne Zeichen von Zers. Im Chlf. l. es sich im Verhältnis von 3% gut auf; mit dem Ansteigen der Konzentration tritt eine immer stärkere Zers. ein, in verd. Lsgg. ist dieselbe so schwach, daſs die Verwendung von Chlf. als Lösungsmittel nicht ausgeschlossen ist. Auſser dem Chlf. kamen als Lösungsmittel noch A., Ä. und Phenol zur Anwendung, doch waren die mit Ä. erhaltenen Resultate wegen der geringen Löslichkeit des Metaldehyds in demselben so verschiedenartig, daſs sie nicht berücksichtigt werden konnten. Bei dem A. und Chlf. bestimmte Vf. den F. der Lsg., indem er den Apparat und das Thermometer von BECKMANN benutzte, bei dem Phenol wurde der E. ebenfalls unter Anwendung der BECKMANN'schen Apparate u. als Kontrolle des EYKMAN'schen Depressimeters (**90**. I. 206) bestimmt. Die Molekulargröſse des Metaldehyds in Chloroformlsg. ist $(C_2H_4O)_3$, die Resultate mit der alkoh. Lsg. sind nicht so sicher, deuten aber doch ebenfalls darauf hin, daſs die Formel nicht niedriger als $(C_2H_4O)_6$ ist. Die Resultate mit Phenol als Lösungsmittel sprechen dagegen für $(C_2H_4O)_4$ oder besser für eine Formel, die zwischen $(C_2H_4O)_3$ und $(C_2H_4O)_4$ liegt. Es ist wahrscheinlich, daſs das feste Metaldehyd ein sehr komplexes Molekül hat, und daſs dasselbe unter Umständen sich in einfachere Moleküle spaltet, die noch nicht isolierten Polymeren angehören. (RAL. **1**. II. 98—102. [7/8.*].) SACHSSE.

Aug. Kekulé, *Zur Kenntnis des Formaldehyds.* Vf. konnte *Monoformaldehyd*, bisher nur gasförmig bekannt, flüssig erhalten, K. —21°, D_{-80}. 0,9172, D_{-20}. 0,8153. Die durch Abkühlung mit fester CO_2 u. Ä. erhaltene Verb. polymerisiert sich leicht. Zur Darst. des Gases wurde möglichst trockner polymerer Aldehyd erhitzt. (B. **25**. 2435—36. 19/9. [28/7.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

Emil Fischer und **Karl Landsteiner**, *Über den Glykolaldehyd.* Definiert man die einfachen Zucker als Aldehyd oder Ketonalkohole, so ist der Glykolaldehyd der einfachste Zucker. Die bisherigen Verfahren, ihn aus Dichloräther oder Glykolacetal zu gewinnen, haben kaum zu dieser Verb. wirklich geführt, die Vff. gingen deshalb vom Bromacetal aus, bei dessen Darstellung sie das Acetal zur Bindung des HBr mit 42% $CaCO_3$ mischten und so 50% Ausbeute erhielten. Aus ihm wurden durch Erhitzen mit der berechneten Menge wasserfreier Oxalsäure 35% Bromaldehyd gewonnen. Dieser wurde durch $Ba(OH)_2$ bei 0°, eine wss. Lsg. von *Glykolaldehyd* (*Äthanolal*) übergeführt, das mit essigsaurem Phenylhydrazin nach 24 Stunden bei 40° Glyoxalphenylosazon liefert. Natronlauge führt den Aldehyd in *Tetrose* über, deren Osazon, $C_{16}N_4H_{18}O_2$, Nadeln aus Benzol, F. 166—168°, analysiert wurde. Die Spaltung des Osazons gelang noch nicht. (B. **25**. 2549—54. 19/9. [3/8.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

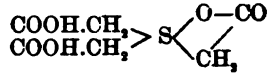
Alfred Deliale, *Über Thetincarbonsäuren.* Die Carbonsäuren der Thetine, der betaïnartigen Derivate der Thioglykolsäure, I, etc., die aus Alkylsulfiden u. Bromessigsäure erhalten werden, entstehen nahezu quantitativ aus Dithioessigsäuren und ihren Homologen, also den Carbonsäuren der Sulfide u. halogensubstituierten Fettsäuren.

I



Dimethylthetin.

II



Beschrieben ist *Dimethylthetincarbonsäure*, II, F. 157—158° unter Zersetzung. $C_6H_8O_6SAg_2$, Nadeln, sehr beständig, $C_6H_8O_6SBa$, Nadeln; $C_6H_8O_6SNa_2 + 3H_2O$, Nadeln. Zur Darst. der Säure ist Reindarstellung nicht notwendig, man neutralisiert 100 g in 200 ccm gel. Chloressigsäure durch Na_2CO_3, setzt das berechnete, frisch bereitete Na_2S zu, versetzt nach dem Erkalten mit der konz. Lsg. von 50 g Chloressigsäure als Na-Salz u. erhitzt das genau neutrale Gemisch 6—8 Stunden auf dem Wasserbade. Bei trockner Destillation liefert die Säure Dimethylsulfid und die Methylester der Methylthioessigsäure u. Thiodiessigsäure. (B. **25**. 2450—53. 19/9. [20/7.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) WAGNER.

Wilhelm Traube, *Zur Kenntnis des Amids und Imids der Schwefelsäure.* Nach REGNAULT wirkt NH_3 auf Sulfurylchlorid unter Bildung von Sulfamid und Chlorammonium. Das bis jetzt nicht trennbare Gemisch erzeugt Vf. in Chloroformlsg., schüttelt mit W. und kocht die wss. Lsg. mit PbO, bezw. Ag_2O. Nach dem Filtrieren und Abdampfen bleibt ein Sirup, der die Eigenschaften des sog. Sulfamids besitzt, dessen Zus. aber noch nicht feststeht. Er bildet keine Salze, vereinigt sich aber mit einigen Oxyden. $BaCl_2$ giebt erst nach dem Kochen mit HCl einen Nd., sofort aber nach Zusatz einer sauren Nitritlsg. Durch Erhitzen tritt Zers. ein, die Ag_2O-Verb. bildet bei 170—180° NH_3 und das Silbersalz des *Schwefelsäureimids*, SO_2NAg, Nadeln, aus h. W. Die Ausbeute wird verbessert, wenn das zu erhitzende Salz, mit $^1/_4$ Chlorammonium gemischt, erst auf 140—150°, dann auf 170—180° erhitzt wird. Die Lsg. des Sulfimidsilbers wird auch nach dem Ausfällen des Ag durch HCl nicht durch $BaCl_2$ gefällt. (B. **25**. 2472—75. 19/9. [27/6.] Berlin II. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. Bräutigam, *Bildung des Dextrans.* Bei seinen Unterss. über das Gelatinieren des Infusum foliorum digitalis (**91**. II. 489) hat Vf. als Ursache des Gelatinierens einen Mikroorganismus erkannt, der als Mikrococcus gelatinogenes bezeichnet wurde. Vf. hält die entstehende Gelatinose für ein Umwandlungsprodukt des in den Pflanzenaufgüssen vorhandenen Rohrzuckers und für identisch mit dem l. Dextran SCHEIBLER's. In neuerer Zeit haben DÄUMICHEN und WEGNER (**90**. II. 1000) Mitteilungen über das Dextran, jedoch nur das schwerlösliche, gemacht. War das vom Vf. gefundene Produkt ebenfalls Dextran, so mußten daraus die bekannten Dextranverbb. hergestellt werden können. Vf. hat die K-Verb., die Acetyl- und Benzoylverbindung dargestellt und mit den Angaben von DÄUMICHEN verglichen, und danach ist man zu dem Schlusse berechtigt, daß das fragliche Produkt Dextran war. Neben dem Dextran fand sich noch in der Fl. Lävulose und Dextrose. Vf. hat noch einige Verss. über die Ursache der Detranbildung durch den Mikrococcus gelatinogenus angestellt, wonach es sich wahrscheinlich um die Bildung eines Fermentes handelt. (PCH. **33**. 534—38. 15/9.) SACHSSE.

Emil Fischer und **A. J. Stewart**, *Über aromatische Zuckerarten.* Einen aromatischen Zucker, die *Phenyltetrose*, $C_6H_5.CHOH.CHOH.CHOH.CHO$, erhielten Vff. als Sirup, dessen Hydrazon, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, Blättchen aus h. W., F. etwa 154°, durch Reduktion des *Phenyltrioxybuttersäurelaktons*, $C_{10}H_{10}O_4$, Nadeln aus W. oder Ä., F. 115—117°,

mit Na-Amalgam. Für die Gewinnung des Laktons wurde Zimmtaldehydcyanhydrin mit Br vereinigt, das Nitril $C_6H_5.CHBr.CHBr.CHOH.CN$, Nadeln aus h. Chlf., Lg. oder verd. A., F. gegen 140° unter Zers., mit HCl verseift und das entstehende *Phenylbromdioxybuttersäurelakton*, $C_6H_5.\underset{|}{C}H.CHBr.CHOH.CO.\underset{|}{O}$, Nadeln aus h. W., F. 137°, mit $Ba(OH)_2$ gekocht. Ein Vers., Phenyloxycrotonsäure, $C_6H_5.CH:CH.CHOH.COOH$, auf ähnliche Art in Phenyltrioxybuttersäure zu verwandeln, gelang nicht, da durch Br ein Substitutionsprodukt *Phenylbromoxycrotonsäure*, $C_{10}H_9BrO_3$, F. 95—100° entsteht, die durch Alkali *Phenylketooxybuttersäure*, $C_{10}H_{10}O_4$, F. 118° liefert. Natriumamalgam verwandelt diese in sirupöse *Phenylisodioxybuttersäure*, $C_{10}H_{11}O_4Ag$, Nadeln aus h. W., Hydrazid, $C_{16}H_{18}O_3N_2$, Nadeln aus h. W., F. 161—162°. (B. **25**. 2555—63. 19/9. [3/8.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. Tcherniac, *Über den Krystallwassergehalt des Rhodanbariums.* Das reine Salz enthält 3 Moleküle W., also ebensoviel wie Rhodanstrontium u. Rhodancalcium. — Rhodanbariumäthylalkoholate verwittern sehr leicht, so daſs der A. nicht zuverlässig bestimmt werden kann. Vf. fand 18—20%, für $Ba(SCN)_2.C_2H_5OH$ berechnet man 15,36%, für $Ba(SCN)_2$, $2C_2H_5OH$ 25,88%, wahrscheinlich wird also das zweite Salz vorliegen. Mit Methylalkohol erhält man leicht $Ba(SCN)_2$, $2CH_3OH$, als prismatische Nadeln. (B. **25**. 2627—29. 19/9. [25/7.] Freiburg i. B.) WAGNER.

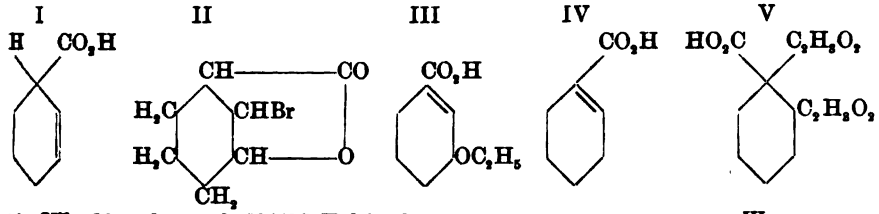
E. Drechsel, *Eine neue Reaktion gewisser Xanthinkörper; vorläufige Mitteilung.* Ähnlich wie Harnsäure geben die meisten Xanthinkörper *Xanthin*, *Hypoxanthin*, *Guanin*, weiſse flockige Ndd., wenn ihre ammoniakalische Lsg. mit einer solchen von Kupferchlorür versetzt, oder wenn in ihrer alkal. Lsg. FEHLING'sche Lsg. reduziert wird. (B. **25**. 2454. 19/9. [23/7.].) WAGNER.

C. Häussermann und **C. Beck**, *Über die Einwirkung von Chlor auf o-Nitrotoluol bei Gegenwart von Schwefel.* o-Nitrotoluol wurde mit dem halben Gewicht Schwefel versetzt und bei 120—130° sorgfältig getrocknetes Chlor eingeleitet. 100 g Nitrotoluol waren nach 10 Stunden chloriert, entstanden war mit 15% vom Gewicht des o-Nitrotoluols o-Nitrobenzylchlorid, das durch Wasserdampf abgetrieben wurde. Es entsteht jedoch etwa 30% o-Nitrobenzylchlorid, wie durch Behandeln des Gemenges von Nitrotoluol und Nitrobenzylchlorid mit Phtalimidkalium nachgewiesen wurde. Hierbei wirkt nur Nitrobenzylchlorid. Die Ausbeute konnte durch Abänderung der Bedingungen nicht erhöht werden, über 140° entsteht eine S-haltige Substanz. Als Nebenprodukt entsteht natürlich stets Chlorschwefel. (B. **25**. 2445—46. 19/9. [18/7.] Stuttgart. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Ossian Aschan, *Über Hydrobenzoësäuren.* Die Hydrierung der Benzoësäure in alkal. Lsg. führt, wie schon früher vom Vf. (**91**. II. 298. 858) beschrieben, unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 zu der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure als Hauptprodukt und zu Benzylalkohol (K. 202°) und Hydrobenzoïn (F. 134°, perlmutterglzd. Blätter) als Nebenprodukte. Eine etwa intermediär gebildete Dihydrosäure konnte nicht isoliert werden. Vorteilhaft erwies es sich, in möglichst konz. Lsgg. zu arbeiten. Die Struktur der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure (I), $C_7H_{10}O_2$ (K. 234—235°, flüssig; Löslichkeit in 100 ccm W. bei 20°, 1,34 g nach U. COLLAN), ist bis jetzt noch nicht direkt bewiesen, jedoch sprechen für die angenommene Formel folgende Thatsachen: 1. Die Säure läſst sich durch Kochen mit starker Kali- oder Natronlauge leicht in Δ^1-Tetrahydrosäure (s. u.) überführen (S. v. BAEYER: Verhalten ungesättigter Hydrosäuren der Terephtal- und Phtalsäurereihe mit doppelter Bindung in $\beta\gamma$-Stellung). — 2. Die Säure wird sowohl im freien Zustande, als auch als Methylester schon durch den Luftsauerstoff zu Benzoësäure oxydiert (analoges Verhalten der entspr. Verbb. in der Terephtalsäurereihe). — 3. Die Säure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat weder Bernsteinsäure, noch Malonsäure. Sie ist mit der HERRMANN'schen Benzoleïnsäure

identisch. — Derivate der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure: 1. *Calciumsalz*, $(C_6H_9CO_2)_2Ca$, Nadeln, ll. in W., l. in A. — 2. *Silbersalz*, $C_7H_9O_2Ag$, käsiger Nd. mittels $AgNO_3$. — 3. *Methylester*, $C_8H_{12}O_2$ (K. 188—189°, klare lichtbrechende Fl.; D^{20}_{20}. 1,0433, wird beim Kochen mit alkoh. Kali zum Teil in Benzoësäure verwandelt. — 4. *Tetrahydrobenzamid*, $C_6H_9.CONH_2$ (F. 144°, quadratische Blätter oder Prismen, l. in Ä., W.). — 5. Dibromid, $C_7H_{10}Br_2O_2$ (F. 166°, Prismen aus benzolhaltigem Lg., glasglz. Blätter aus Eg. mittels w. W.), mittels Brom in Chlf.-Lsg., giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam wieder Δ^2-Tetrahydrosäure und liefert beim Erwärmen der Lsg. in überschüssiger Soda- oder Pottaschelsg. das — 6. Monobromlakton der γ-Oxyhexahydrobenzoësäure (II), $C_7H_9BrO_2$ (F. 67°, Prismen, ll. in A., Bzl., Ä., Eg., sl. in W.). — Die leichte Laktonbildung zeigt wieder die Ähnlichkeit der hydroaromatischen Säuren mit den Fettsäuren. — 7. *γ-Äthoxy-Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure* (III), $C_9H_{14}O_3$ (F. 73°, wasserhelle Prismen, sll. in A. etc.), erhalten aus dem Dibromid (s.) mittels alkoh. Kalis bei Zimmerwärme, nimmt unter Bildung eines Dibromids (F. 125 bis 126°) schwierig Brom auf. Bildung und Verhalten (beim Kochen mit Soda kein Lakton) letzteren Dibromids spricht für die Formel (III). — 8. Das Hydrobromid, eine butterähnliche Masse, erhalten durch Erhitzen (100°, Rohr) der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure mit bei 0° gesättigter wss. Bromwasserstoffsäure. Dasselbe dient zur Darst. der *Hexahydrobenzoësäure*, $C_6H_{11}CO_2H$ (F. 28°, K. 232—233°, blätterige Krystallmasse, zwl. in W., zerfliefslich in A. u. Ä.; von unangenehmem, sehr anhaftendem Geruch), indem das rohe Hydrobromid in möglichst wenig konz. Sodalsg. gel., die Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt u. Natriumamalgam portionenweise eingetragen wird. — Derivate der *Hexahydrobenzoësäure*: 1. *Calciumsalz*, $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$, Prismen aus W.), erhalten mittels $Ca(OH)_2$, dient zur Reindarstellung der Hexahydrosäure. — 2. *Silbersalz*, $C_6H_{11}CO_2Ag$, mikrokrystallin., weifse Flocken als Nd. — 3. *Methylester* (K. 179—180°; D^0_0. 1,0138; D^{20}_{20}. 0,9946). — 4. *Äthylester*, $C_6H_{11}CO_2C_2H_5$ (K. 194,5—195,5°; D^{20}_{20}. 0,9597, leicht flüssiges Öl vom Geruch nach Fettsäureestern. — 5. *Amid*, $C_6H_{11}CONH_2$ (F. 184°, platte Prismen aus h. W.). — 6. *α-Bromhexahydrobenzoësäure*, $C_6H_{10}Br.CO_2H$ (F. 63°, sechsseitige Blätter aus konz. Ameisensäure, von jodoformähnlichem Geruch), erhalten durch Einw. (125°; 5 Stdn.) von 1 Molekül Brom auf das Chlorid der Säure in Ggw. von Phosphoroxychlorid. — Behandelt man letztere α-Bromhexahydrosäure mit alkoh. Kali, oder kocht man die Δ^2-Tetrahydrosäure mit wss. Alkalien ein, so resultiert *Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure* (IV), $C_7H_{10}O_2$ (F. 29°; K. 240—243° bei 760 mm; dicke Rhomboeder, D^{20}_{20}. 1,1089; 0,7 g bei 20° in 100 g W. l.). — Diese Δ^1-Tetrahydrosäure ist gegen den Luftsauerstoff beständig, wird in Sodalsg. von Permanganat momentan oxydiert, addiert wie andere in $\alpha\beta$-Stellung ungesättigte Säuren, nur schwierig freies Brom und liefert u. a. folgende Derivate: 1. *Silbersalz*, $C_7H_9O_2Ag$, weifse Prismen. — 2. *Calciumsalz*, $(C_7H_9O_2)_2Ca + H_2O$, farbl. Prismen. — 3. *Ammoniumsalz*, Blätter, mittels konz. Ammoniakflüssigkeit. — 4. *Methylester*, $C_8H_{12}O_2$ (K. 193,5—194,5°; farbl., lichtbrechende Fl. D^{20}_{20}. 1,043 64). — 5. *Amid*, $C_6H_9CONH_2$ (F. 127—128°, Prismen aus 15—20%ig. A.; Oktaeder aus Ä.). — 6. *β-Bromhexahydrobenzoësäure*, $C_6H_{11}Br.CO_2H$ (F. 108—109°, Prismen oder Blätter aus Ameisensäure vom D. 1,2), aus der Δ^1-Tetrahydrosäure mittels bei 0° gesättigter HBr-Lsg. — 7. Dibromid, $C_7H_{10}Br_2O_2$ (F. 142°, weifse Prismen, bezw. Blätter aus Bzl. mittels Lg. oder aus Eg. mittels W.), erhalten mittels Brom in Chlf.-Lsg. in zwei geometrisch isomeren Modifikationen, u. zwar in einer schwerer l. (Prismen) u. einer leichter l. (sechsseitige Blätter). Bei vorheriger Überführung der Säure in das Chlorid entsteht bei der Bromierung nur die eine schwerer l. Modifikation des Dibromids. Beim Kochen der Lsg. des Dibromids in $^1/_2$ Mol. Natriumcarbonatlsg. entsteht eine Dioxysäure, deren Calciumsalz mit Acetylchlorid die *Diacetyldioxyhexahydrobenzoësäure* (V), $C_6H_9(C_2H_3O_2)_2CO_2H + H_2O$ (F. 72—73°, monosymmetrische Prismen aus h. W.), ergab.

I II III IV V

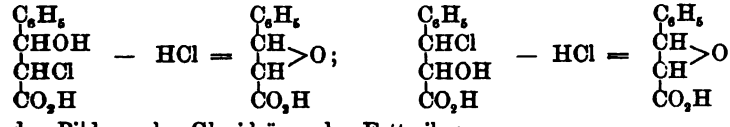


(A. 271. 231—84. 11/8. [24/6.] Helsingfors.) WACHTER.

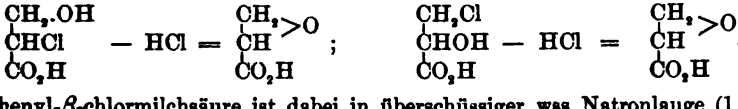
Emil Erlenmeyer jun., *Zur Kenntnis der Phenylbrenztraubensäure (Phenyl-α-oxypropionsäure) und der Phenylglycidsäure (Phenyl-α-β-oxypropionsäure).* Durch Einw. von Benzaldehyd auf Hippursäure bei Ggw. von Essigsäureanhydrid erhielt PLÖCHL (1883) einen indifferenten Körper $C_{32}H_{24}N_2O_5$, nach diesem Forscher das Anhydrid der Benzoylimidozimmtsäure (I), welch' letztere durch energischen Eingriff von Säuren oder Alkalien eine stickstofffreie Säure der Formel $C_6H_5C_3H_3O_3$ liefert.

I II

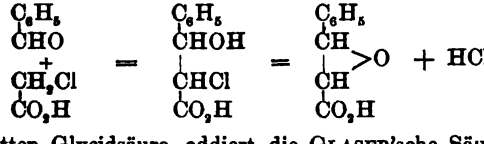
Die Säure hält PLÖCHL für die wahre Phenylglycidsäure (II) und legt daher der GLASER'schen Säure eine andere Formel bei. — Vf. führt nun zunächst den Nachweis, daſs die GLASER'sche Phenyloxyakrylsäure *Phenylglycidsäure*, d. h. *Phenyl-α-β-oxypropionsäure* ist, u. zwar ergiebt sich dieses aus Folgendem: 1. Dieselbe entsteht sowohl aus den Phenyl-α-halogen-β-hydroxy-, als auch aus den Phenyl-β-halogen-α-hydroxypropionsäuren nach den Gleichungen:



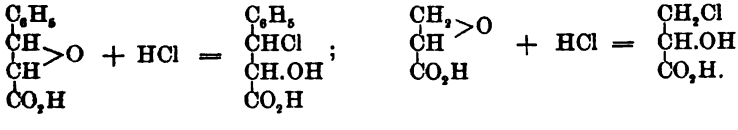
analog der Bildung der Glycidsäure der Fettreihe:



Phenyl-β-chlormilchsäure ist dabei in überschüssiger wss. Natronlauge (1 : 3) einzutragen. — 2. Die GLASER'sche Säure entsteht direkt aus Benzaldehyd und Monochloressigsäure:



3. Analog der fetten Glycidsäure addiert die GLASER'sche Säure Halogenwasserstoff unter Bildung von Phenyl-β-halogen-α-hydroxypropionsäure. Durch Sättigen des mit absolutem Ä. überschichteten Natriumsalzes mit trockenem Chlorwasserstoff entstand die von LESCHHORN aus HCl und Phenylglycerinsäure gewonnene Phenyl-β-chlormilchsäure (F. 141—142°, Nädelchen aus h. Chlf.):



4. Die GLASER'sche Säure addiert Ammoniak (und substituierte Ammoniake) u. geht dabei analog der fetten Glycidsäure in *Phenylamidomilchsäure*, $C_9H_{11}NO_3$ (Z. 220 bis 221°, Krystalle, sll. in W., wl. in A.) über:

$$C_6H_5-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-CO_2H + NH_3 = C_6H_5-NH.NH_2-CH.OH-CO_2H.$$

Mittels Piperidin entstand der Körper $C_{14}H_{19}NO_3$ (Z. 244°), mittels Anilin Phenylanilidomilchsäure, $C_{15}H_{15}NO_3$ (F. 144—145°). — 5. Durch verd. Schwefelsäure wird sie analog der Glycidsäure in Phenyläthylaldehyd, Kohlensäure und Phenylglycerinsäure zersetzt. — 6. Entsprechend den zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen der Phenylglycidsäure gelang es Vf., dieselbe in zwei optisch aktive Modifikationen von entgegengesetztem Drehungsvermögen zu spalten. — Die PLÖCHEL'sche Säure ist *Phenylbrenztraubensäure*, wie sich aus Folgendem ergiebt: 1. Sie entsteht aus der durch Kondensation von Benzaldehyd und Hippursäure resultierenden Benzoylimidozimmtsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHO \\ + \\ CH_2NHCOC_6H_5 \\ | \\ CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ C-NHCOC_6H_5 \\ | \\ CO_2H \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ COH \\ | \\ CO_2H \end{array} + NH_2COC_6H_5;$$

$$C_6H_5-CH{=}COH-CO_2H \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CO-CO_2H.$$

2. Sie entsteht analog der fetten Brenztraubensäure durch wasserentziehende Mittel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CO_2H \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ COH \\ | \\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CO_2H. \end{array}$$

3. Sie entsteht nach W. WISLICENUS analog der Brenztraubensäure durch Kondensation von Phenylessigester und Oxalester und Behandeln des gebildeten Phenyloxalessigesters mit Schwefelsäure:

$$C_6H_5-CH(CO_2H)-CO-CO_2H = C_6H_5-CH_2-CO-CO_2H + CO_2.$$

4. Ferner entsteht Phenylbrenztraubensäure aus dem Phenylcyanbrenztraubensäureester, $C_{12}H_{11}NO_3$ (F. 130°, weiſse Blättchen aus A.; erhalten aus Oxalsäure, Benzylcyanid u. Natriumalkoholat) durch Erhitzen mit Schwefelsäure (1 : 1):

$$C_6H_5-CH.CN-CO-CO_2C_2H_5 + 3H_2O =$$
$$C_6H_5-CH_2-CO-CO_2H + C_2H_5OH + CO_2 + NH_3.$$

5. Sie entsteht schlieſslich nach LESCHHORN und PLÖCHL aus der Phenyl-β-halogenmilchsäure:

$$C_6H_5-CHCl-CHOH-CO_2H-HCl =$$
$$C_6H_5-CH{=}COH-CO_2H = C_6H_5-CH_2-CO-CO_2H.$$

6. Die Phenylbrenztraubensäure giebt unter denselben Bedingungen wie die Brenztraubensäure: a. ein *Hydrazon*, $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (F. 160—161° unter Zers., hellgelbe Nädelchen, resp. glänzende Säulen aus A.); b. ein *Oxim* (*Phenyl-α-isonitrosopropionsäure*), $C_9H_9NO_3$ (Z. 159—160°, weiſse Nadeln aus h. W. oder verd. A.); c. ein *Chinoxalin*, $C_{16}H_{14}N_2O$ (F. 202—203°, äuſserst schwach rötliche Nädelchen aus verd. A., Bzl.), mittels salzs. o-Toluylendiamin; d. die Thiophenreaktion (prachtvoll dunkelrote Färbung mittels thiophenhaltigem Bzl. und konz. Schwefelsäure). (A. 271. 137 bis 180. 11/8. [5/6.] Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

M. Siegfeld, *Über die Einwirkung von Anilin auf Benzil.* Nach den bekannten Methoden wird *Benzilmonanil* unrein (BANDROWSKI) oder in geringer Ausbeute (VOIGT)

erhalten. Ein Verf., diese durch längeres und stärkeres Erhitzen (9 Stdn. auf 220°) zu verbessern, lieferte Benzanilid. *Benzildianil*, $C_{26}H_{20}N_2$, gelbe Blättchen aus A., F. 141—142°, wurde durch Erhitzen von Benzil, Anilin und P_2O_5 auf 200° im Rohr erhalten. Ausbeute 2 g aus 5 g Benzil. (B. **25**. 2600—1. 19/9. [4/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. Piccard, *Über Cantharen; Bemerkung zur Mitteilung von A. Baeyer* (B. **25** 2122). Die a. a. O. ausgesprochene Vermutung, Cantharen sei ein o-Xylolderivat (o-Xyloldihydrür) und das niedrigste Terpen der o-Reihe, hat Vf. schon gelegentlich der Entdeckung (B. **12**. 577) ausgesprochen und durch Überführung in Toluylsäure und o-Phtalsäure bewiesen. (B. **25**. 2453. 1919. [18/7.].) WAGNER.

O. Wallach, *Erklärung*. Vf. erklärt, daſs ihm über den Ton der Abhandlung von BRÜHL (**92**. II. 328) ein Urteil nicht zukommt, und daſs er auf nochmalige thatsächliche Richtigstellung verzichtet. (B. **25**. 2444. 19/9. [14/7.].) WAGNER.

Physiologische Chemie.

B. Frank, *Der Dimorphismus der Wurzelknöllchen der Erbse*. Vf. schickt zunächst eine Darst. der gewöhnlichen Bakteroiden voraus, wie sie etwa bei Lupinus luteus u. jedenfalls bei der Mehrzahl der Papilionaceen gefunden werden. In den ersten Anlagen der Wurzelknöllchen, sowie in den Meristemzellen der wachsenden Knöllchen ist das Protoplasma ganz mit den noch unveränderten Bakterienzellen von Rhizobium Leguminosarum erfüllt. In dem in den Dauerzustand übergegangenen Bakteroidengewebe sind die Zellen erfüllt mit gröſstenteils degenerierten Spaltpilzzellen, die dadurch zu Bakteroiden geworden sind. Die Bakterien bilden kurze Stäbchen, 0,6—1,2 μ lang, in regelmäſsiger Teilung begriffen, die Bakteroiden sind 3 μ lang und entsprechend dicker geworden und haben meist eine unregelmäſsig längliche Gestalt. Die stoffliche Natur beider Gebilde ist im wesentlichen gleich, die starke Tinktionsfähigkeit, z. B. mit Anilinblau, spricht für Eiweiſsstoffe. Man findet, daſs häufig ein Teil der Körpersubstanz der Bakteroiden aus einer stärker tingiblen Substanz besteht. Die Erbse hat auſser diesen gewöhnlichen Bakteroiden noch eine zweite, morphologisch und namentlich chemisch wesentlich abweichende Form. Beide Bakteroidenformen kommen in der Regel auch in zweierlei Arten von Wurzelknöllchen vor. Die Erbse hat *dimorphe Wurzelknöllchen*.

An einer erwachsenen Erbsenpflanze kann man kleine, halbrunde, meist unverzweigte und gröſsere verzweigte und zu korallenähnlichen Komplexen heranwachsende Knöllchen unterscheiden. Der wichtigste Unterschied der beiden Knöllchenarten ist der, daſs in den groſsen Knöllchen eine ganz eigentümliche Art von Bakteroiden enthalten ist. Der Zellinhalt macht den Eindruck, wie eine M. kleiner Stärkekörnchen. Untersucht man diese Substanz genauer, so überzeugt man sich, daſs diese stärkeähnlichen Körnchen nichts anderes als Einschlüsse mächtig gewachsener Bakteroidenkörper sind. Diese Einschlüsse bestehen aus Stärke, und zwar aus derjenigen Form, welche durch Jod rot wird. Gegen ihre Eiweiſsnatur spricht auch die absolute Unfähigkeit der Farbstoffaufspeicherung, sowie ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagenzien, und namentlich entscheidend für die Stärkenatur ist auch ihre Doppelbrechung. Die fraglichen Knöllchen kann man daher als *Amylodextrinknöllchen* von den gewöhnlichen Eiweiſsknöllchen unterscheiden. Dieser Natur entsprechend sind auch die Amylodextrinknöllchen ärmer an N als die Eiweiſsknöllchen. Es enthielten in Prozenten der Trockensubstanz:

Amylodextrinknöllchen der Erbse	4,828 N
Eiweiſsknöllchen der Erbse	6,936 N
Eiweiſsknöllchen der Buschbohne	7,440 N.

Auch in den Amylodextrinknöllchen kommen einzelne Bakteroiden von gewöhnlicher Art vor, während in den echten Eiweifsknöllchen in der Regel die Amylodextrin-Bakteroiden vollständig vermifst werden. Ob die Erbsenpflanze überall beide Knöllchenformen erzeugt, oder ob die Amylodextrinknöllchen fehlen können, vermag Vf. noch nicht zu entscheiden. Das normale Schicksal der Amylodextrinknöllchen ist dem der Eiweifsknöllchen gleich, auch sie werden gegen Ende der Vegetationsperiode entleert. Gewifs zeigt dieser Fall, dafs die physiologischen Verhältnisse der Pilzsymbiose bei den Leguminosen nicht so einfacher Art sind, wie man wohl gedacht hat. (Bot. **10**. 170—78. 27/4. Berlin. Pflanzenphysiol. Inst. d. landw. Hochsch.) SACHSSE.

H. Möller, *Bemerkungen zu Frank's Mitteilung über den Dimorphismus der Wurzelknöllchen der Erbse.* (S. d. vorst. Ref.) Vf. hat die von FRANK beschriebenen Inhaltsmassen bei Trifolium repens bereits vor Jahresfrist untersucht und findet, dafs die betreffende Substanz sich leicht in Chlf., Aceton, Eg., Nelkenöl etc. l. Sie kann also ebensowenig aus Eiweifsstoffen als aus Kohlehydraten bestehen. Vielleicht handelt es sich um ein Gemisch von Cholesterin mit Fett, Wachs oder Harz, wie solche schon wiederholt in Pflanzen, besonders Pilzen aufgefunden sind. Von einem Dimorphismus der beiden Arten von Knöllchen kann nicht wohl die Rede sein, da Übergänge vorhanden sind. Nach den Unterss. des Vfs. handelt es sich hier überhaupt nur um Form- und Stoffänderungen, welche ganz regelmäfsig im Laufe der Entwickelung an jedem einzelnen Knöllchen auftreten. Die jungen Knöllchen enthalten zunächst nur die Bakterien, welche aber meist ziemlich schnell in die Bakteroiden umgewandelt werden. Mit zunehmendem Alter macht sich aber bei den meisten derselben ein Zersetzungsprozefs geltend, den man als eine Art fettiger Degeneration des Eiweifses bezeichnen kann. Vf. bezeichnet im Gegensatz zu der allgemein verbreiteten Ansicht von den symbiontischen Verhältnis zwischen dem Bakterium und der Leguminose dieses Verhältnis als Parasitismus. Ein symbiontisches Verhältnis setzt voraus, dafs die von Parasiten befallene Wirtspflanze einen Nutzen aus dem Eindringen derselben ziehe, und dieser wird in der Unterstützung der Leguminose bei der N-Assimilation gesucht, die noch nicht bewiesen ist. Selbst bei dem gröfsten Knöllchenreichtume scheint dem Vf. die aus sämtlichen Bakteroiden einer Pflanze stammende N-Menge im Vergleich zu dem Gesamtgehalt desselben in der Leguminosenpflanze viel zu gering, um als wesentlicher Faktor bei der N-Gewinnung in Frage zu kommen. (Bot. **10**. 242—49. 20/6.) SACHSSE.

B. Frank, *Über Möller's Bemerkungen bezüglich der dimorphen Wurzelknöllchen der Erbse.* Vf. hebt zunächst hervor, dafs sich MÖLLER's Bemerkungen (s. das vorst. Ref.) auf Trifolium beziehen, während er erklärt habe, dafs nur bei der Erbsenpflanze diese zweierlei Knöllchen zu finden seien. Damit wäre dann wohl dieser Widerspruch MÖLLER's von selbst erledigt. Bei den Erbsen ist nach des Vfs. Beobachtungen unbestreitbar, dafs es eine doppelte Art von Knöllchen giebt, dagegen giebt Vf. zu, dafs der fragliche Inhaltsstoff kein Amylodextrin sein könne, teils weil er sich nach MÖLLER in Chlf. l., teils weil er nach den Beobachtungen des Vf. schmelzbar ist. Jedenfalls steht fest, dafs man hier eine Art Wurzelknöllchen hat, die in stofflicher Beziehung in ganz anderer Weise arbeitet, als die gewöhnliche. In einzelnen, freilich nur als Ausnahme beobachteten Fällen fand Vf. auch noch nach einer anderen Richtung eine veränderte stoffliche Thätigkeit. Die bakteroidenführenden Zellen pflegen auch mehr oder weniger reichlich ziemlich grofse Stärkekörner zu enthalten, die ganz oder zum Teil aus echter Stärke bestehen, zum Teil sich mit Jod rot färben. Die biologische Bedeutung dieser besonderen Art von Wurzelknöllchen bei der Erbse wird sich nur feststellen lassen, wenn man verschiedene Erbsensorten gleichzeitig auf möglichst verschiedenen Bodenarten vergleichsweise kultiviert. Eine niedrige Erbse, die im Garten des Instituts einige Jahre auf demselben Beete kultiviert war, hatte auch jedesmal die besondere Art von Knöllchen reichlich entwickelt, während sie auf einem

nährstoffarmen Sandboden dieselben gar nicht trug. Das Auftreten der Knöllchen scheint also mit Ernährungsthätigkeiten zusammen zu hängen. Vielleicht dienen die Knöllchen als Schutzvorrichtung für die Pflanzenwurzel insofern, als sie tierische Feinde anziehen und so die Wurzel vor deren Angriff bewahren.

Vf. hat früher den Gedanken ausgesprochen, dafs durch den Eintritt des Pilzes in den Organismus der Leguminosen ein Reiz auf diese Pflanzen ausgeübt wird wodurch die Assimilationskräfte derselben gesteigert werden, so dafs also nicht der Pilz, sondern die Leguminose selbst die reichlichere Erwerbung der Nährstoffe vollzöge, die man als Wirkung der Symbiose eintreten sieht. MÖLLER will deshalb das Verhältnis nicht als Symbiose, sondern als Parasitismus aufgefafst sehen. Allein der Begriff der mutualistischen Symbiose liegt doch vor, sobald eine gegenseitig fördernde Wirkung der beiden Symbionten gegeben ist, ob die Pflanze dabei von ihrem Symbionten nur das Stimulans für ihre eigene Thätigkeit oder etwas Materielles empfängt, steht erst in zweiter Linie. (Bot. **10**. 390—95. 30/8. Berlin. Pflanzenphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.) SACHSSE.

Wilhelm Ebstein, *Verhalten der Pentaglykosen im menschlichen Harne.* (Vgl. die vorläufige Mitteilung **92**. II. 483.) Zum Nachweise der Pentaglykosen bedient man sich der TOLLENS'schen Phloroglucin-Salzsäurereaktion, zu der noch folgendes zu bemerken ist: Die meisten Harne zeigen schon auf Zusatz von HCl allein eine Rotfärbung, da diese aber, spektroskopisch geprüft, keine Absorptionsstreifen erkennen läfst, so kann dies keinen Irrtum veranlassen. Viele Harne werden beim Erwärmen mit HCl und Phloroglucin sehr bald so dunkel, dafs bei der spektroskopischen Beobachtung alle Teile des Spektrums rechts von der Na-Linie dunkel erscheinen, so dafs ein vielleicht vorhandener Absorptionsstreifen nicht sichtbar wird. In solchen Fällen entfärbt man den Harn vorher mit Bleiessig oder besser mit guter Blutkohle. Zuweilen zeigt der Harn auch ohne voraufgegangenen Pentaglykosengenufs schon die Spektralreaktion mit Phloroglucin-Salzsäure. Von 22 Harnproben von gesunden und kranken Personen, die keine Pentaglykosen oder Muttersubstanzen von solchen zu sich genommen hatten, zeigte sich bei vierzehn ein allerdings nur schwacher Absorptionsstreifen im Spektrum. Diese Fehlerquelle kommt aber nur in Betracht, wenn es sich um kleine Mengen von Pentaglykosen handelt. Bei gröfseren Dosen (von 1 g aufwärts) tritt im Harne eine so starke Spektralreaktion auf, dafs Zweifel nicht aufkommen können. Aufserdem reduziert dann der Harn FEHLING'sche Lsg. und zeigt Polarisation.

Vf. beschreibt nun Verss., aus denen sich ergiebt, dafs die Pentaglykosen auch in sehr kleinen Mengen von dem menschlichen Organismus nicht assimiliert werden. Daher ist von ihnen weder bei gesunden Menschen, noch bei kranken, insbesondere auch bei den Zuckerkranken ein Nutzen nicht zu erwarten. (VAr. **129**. 401—12. 14/9.) SACHSSE.

J. Glass, *Über den Einfluſs einiger Natronsalze auf Sekretion und Alkaliengehalt der Galle.* Die Alkalien treten, per os eingenommen, nicht in die Galle über; die Alkaleszenz der letzteren wird daher durch die Alkalieneinnahme nicht verstärkt. Der relative Gehalt der Galle an Natron- u. Kalisalzen (als NaCl + KCl berechnet 0,9383—1,0724, Mittel 0,9885%) ist ein konstanter; eine cholagoge Wirkung lassen die Natronsalze nicht erkennen. (APth. **30**. 240—74. 16/9. [20/1.] Dorpat.) PROSK.

M. Nencki und **H. Boutmy**, *Über den Einfluſs der Carboxylgruppe auf die toxische Wirkung aromatischer Substanzen.* Ebenso wie die dreibasische Phosphorsäure deshalb nicht giftig wirkt, weil sie mit Sauerstoff gesättigt und im Organismus nicht reduziert wird, ebenso giebt es eine Anzahl giftiger aromatischer Substanzen, die relativ ungiftig werden, wenn in ihr Mol. die mit O gesättigte und nicht weiter reduzierbare COOH-Gruppe eingeführt war. So z. B. ist die Benzoësäure weniger

giftig als das Bzl. Über das Verhältnis des Naphtalins zur Naphtalincarbonsäure liegen nur vereinzelte Verss. vor, aus welchen sich die aber die geringere Giftigkeit der letzteren Säure darthun läfst. Keine Verss. liegen über die Pyridin- u. Chinolincarbonsäure vor. Die oben ausgesprochene Ansicht läfst sich ferner an den hydroxylierten Derivaten des Bzl., bez. an deren Carbonsäuren nachweisen. — o-Amidophenol ferner ist weniger giftig als das Anilin; dagegen sind die o- und p-Amidosalicylsäure unschädlich. Der Einfluſs der Carboxylgruppe läfst sich auch bei komplizierter zusammengesetzten Verbb. zeigen. *o-Oxycarbanilcarbonsäure* ist weniger giftig als das Oxycarbanil. Erstere Säure passiert den Organismus ohne Unbehagen und kann im Harn nachgewiesen werden. Die durch Einw. von Anilin auf Malonsäure gebildete ***Malonanilsäure***, $C_6H_5NH.CO.CH_2—COOH$, kann als carboxyliertes Acetanilid aufgefaſst werden. Letzteres ist ein kräftigeres Gift, als die erstere. Sie wird im Harne wiedergefunden; die Eingabe ihres Natronsalzes hat keine Vermehrung der Ätherschwefelsäuren im Harne zur Folge. Das Gleiche läfst sich von der *p-Phenacetinsäure* im Vergleich zum Phenacetin $\left[C_6H_4<^{O.C_2H_5\ (1)}_{NH.CO.CH_2.COOH\ (4)}\right.$ u. $\left.C_6H_4<^{O.C_2H_5}_{NH.COCH_3}\right]$ sagen. Die Säure hat keine pharmakodynamische Wirkung, während dies jedoch von ihrem Amid, dem Phenokoll, gesagt werden kann (vgl. Aronson **92**. I. 223).

Ähnlich wie mit dem Ersatz des H durch COOH verhält es sich mit der Sulfogruppe. (APth. **30**. 300—10. 16/9.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

E. Tavel u. **A. Tschirch**, *Über das Jodtrichlorid.* Das von C. Langgesbuch als Antiseptikum empfohlene Jodtrichlorid erzielte besonders in der Ophtalmologie und in der Ohrenheilkunde (Trautmann) günstige Ergebnisse. Diese u. die Thatsache, daſs das Jodtrichlorid des Handels fast stets Jodmonochlorid enthält, veranlaſste Vf., die Wirkung chemisch reinen Jodtrichlorids, des Jodtrichlorids des Handels, des Chlors, des Jods und ferner der Umsetzungsprodd. von JCl_3 mit Wasser (Jodmonochlorid, Jodsäure, Salzsäure) auf Staphylococcus citreus, grünen Eiter, Milzbrandsporen zu prüfen. Die hierbei erhaltenen Resultate waren folgende: Jodtrichlorid zersetzt sich beim Auflösen in W. sofort in Jodmonochlorid, Salzsäure und Jodsäure (nicht in freies Chlor oder Jod), und kann man deshalb mit gleichem Erfolg die monochloridhaltige Handelsware verwenden. — 2. Die antiseptische Wirkung der Jodtrichloridlsg. beruht auf dem Monochloridgehalt derselben. — 3. Die antiseptische Wirkung der Jodtrichlorid-, resp. Jodmonochloridlösung auf Staphylococcus citreus, grünen Eiter und Milzbrandsporen ist sehr energisch und übertrifft bei Milzbrandsporen noch das Chlor; bei den übrigen ist es diesem aber ebenbürtig. — 4. Jodsäure u. Salzsäure, von welchen die erstere energischer, wenigstens dem Staphylococcus und dem grünen Eiter gegenüber, desinfiziert, spielen als Bestandteile der wss. Jodtrichloridlsg. hinsichtlich der antiseptischen Wirkung nur eine untergeordnete Rolle. — Sporenfreiem Material gegenüber ist nach Otto Riedel eine 0,1%ige wss. Lsg. von Jodtrichlorid einer 2%igen Carbollsg. äquivalent. — Rein läfst sich Jodtrichlorid (orangegelbe Krystallrosetten) nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren, indem sich dasselbe an feuchter Luft unter Zerflieſsen in das Jodmonochlorid (braune Krystalle) zers. (Ar. **230**. 331—41. 23/8. [22/5.] Bern. Pharm. Univ.-Lab.) Wachter.

Sigmund Merkel, *Neue Untersuchungen über die Giftigkeit der Exspirationsluft.* Die von Brown-Séquard und d'Arsonval gefundenen Resultate, wonach die von Kaninchen exspirierte Luft andere Kaninchen allmählich vergiftet, kann Vf. in vollem Maſse bestätigen. Daher ist die Ausatmungsluft als giftig anzusehen. Den Nachweis dafür bei höher stehenden Tieren oder Menschen zu bringen, halte ich bei

genügend lang angestellten Verss. für möglich. Ob freilich das von manchen Forschern auf die Giftigkeit der Exspirationsluft zurückgeführte Übel- und Ohnmächtigwerden von Menschen in überfüllten Tanz- und Konzertsälen etc. auf eine Giftigkeit der Exspirationsluft zurückführbar ist, dafür möchte Vf. sich noch nicht entscheiden, da hier noch andere Gründe mitspielen. Zu welcher Gruppe von organischen Verbb. die giftige flüchtige Substanz der Exspirationsluft gehört, konnte nicht festgestellt werden. Die giftige Wirkung hört beim Berühren der Substanz mit Säuren oder Alkalien auf. Im Kondensationswasser der exspirierten Luft ist das Gift nicht nachweisbar, wohl aber wird es gebunden beim Durchstreichen der Luft durch verd. Salzsäure. Vf. nimmt daher an, dafs es sich um eine Base handelt, trotzdem Alkaloidrkk. nie ein Resultat gaben; die Base ist nur in ihrem flüchtigen Zustande als solche giftig. (ZH. **15**. 1–28. München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

H. Tappeiner, *Über die pharmakologische Wirkung der Phenyldimethylpyrazolsulfosäure und die diuretische Wirkung des Antipyrins.* Diese von CLAISEN dargestellte Verb. ist weniger giftig, als ihre Muttersubstanz, das Phenyldimethylpyrazol. Erstere hebt bei Kaltblütern die Erregbarkeit des zentralen Nervensystems auf und wirkt vorzugsweise bei Warmblütern lähmend auf die Zentralorgane der Atmung u. auf das Herz. Durch den Eintritt der Sulfogruppe in die letztere Verb. wird mithin die Giftigkeit der Substanz wesentlich herabgesetzt. Auf die Körpertemperatur hat die Sulfosäure keinen nennenswerten Einfluſs; auch ist ihre diuretische Wirkung gering und steht jener der Phenylmethylpyrazolcarbonsäure nach.

Antipyrin hatte bei Kaninchen eine nicht unbedeutende Vermehrung der Harnmenge zur Folge, woraus sich auch die bei Fiebernden nach Antipyringebrauch häufig beobachtete Diurese, welche nicht ausschliefslich in der Herabsetzung der Körpertemperatur zu suchen ist, erklärt. (APth. **30**. 231–40. 16/9. München. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

Franz Hofmeister, *Die wirksamen Bestandteile des Taumellolchs.* Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Ursache der Vergiftung durch Taumellolch zunächst an einem Nervengift gelegen, das als Träger der typischen Giftwirkungen anzusehen ist, u. dann an einem lokal reizenden Gifte, welches bei innerer Darreichung die Reizsymptome seitens des Darmkanals hervorruft. Zur Darst. des Giftes des *„Temulin“* wurden Loliumsamen mit W. verkleistert, mit Bleizucker gekocht und so lange mit Bleiglätte versetzt, bis die Fl. einen grobflockigen Nd. abscheidet. Die Filtrate werden mit H_2SO_4 entbleit, mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Nd. wird mit Baryt zersetzt und mit 96% A. ausgezogen. Nach Entfernung des Baryts aus dem Auszuge durch CO_2, Abdest. des A. erhält man einen stark alkal. reagierenden Sirup, den man mit HCl neutralisiert und von dem sich abscheidenden Schleim durch Filtration trennt. Man erhält aus dem Filtrate ein Platindoppelsalz, das man mit H_2S zers., aus dem Filtrate vom PtS_2-Nd. krystallisiert dann das salzsaure Temulin heraus, welches in W. ll., in absol. A., Ä., Chlf. unl. ist u. die Zus. $C_7H_{12}N_2O.2HCl$ besitzt. Das Temulin mufs seinen Rkk. zufolge als der Pyridinreihe angehörig betrachtet werden. Die freie Base ist ll. in W., von stark alkal. Rk., verbindet sich leicht mit CO_2, konnte aber bisher nicht kryst. erhalten werden.

Aufser dem Temulin, das in einer Menge von ca. 0,06% im Taumellolch vorhanden ist, enthält der Phosphorwolframsäure-Nd. noch zwei andere Stoffe. Zunächst den erwähnten Schleim von saurer Rk., in Ä. ll.; derselbe giebt mit $PtCl_4$ einen amorphen Nd., der, mit H_2S zerlegt, noch erhebliche Mengen von Temulin neben einer in Ä. unl. Säure enthält, deren Pt-Verb. mit dem Temulinplatinchlorid Doppelsalze zu bilden scheint. Aus diesen letzteren konnten schliefslich Nadeln erhalten werden, deren Analyse auf die Formeln $C_{16}H_{27}N_3O_3Pt_2Cl_4$ und $C_{16}H_{29}N_3O_3Pt_2Cl_4$, beide mit $2H_2O$, hinweist. Die Existenz der von ANTZE (APth. **26**. 126) beschrie-

benen Alkaloide Loliin und Temulentin, sowie der Temulentinsäure wird nicht bestätigt. Aufserdem fand Vf. im Taumellolchsamen einen braunen Huminkörper, Fette, Fettsäuren, einen wachsartigen Körper, ein bitterschmeckendes Glykosid, reduzierenden Zucker, Gerbstoff und Chlorophyll.

Temulin ist ein eigenartiges Nervengift, dessen letale Dosis für den Frosch etwa 0,02 g beträgt; dieselbe Dosis ist zwar für Katzen bereits giftig, der Tod der letzteren tritt aber erst bei 0,25 g pro Kilogramm Körpergewicht ein. Die Darmwirkung des Loliums ist den Fetten zuzuschreiben. (APth. **36**. 202—3. 16/9. (22.) Prag. Pharmakol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

C. Lazaro, *Über die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und pharmakologischen Wirkung. Das Ammoniak und seine Derivate.* Das NH_3 wirkt krampferregend, während seine durch Substitution eines H-Atoms durch Alkyle der Fettreihe entstehenden Derivate diese Wirkung nicht besitzen. Tritt aber für ein H-Atom ein Phenylrest ein, so wird dadurch die krampferregende Wirkung des NH_3 noch gesteigert. Diejenigen Aniline, bei denen ein H-Atom der Amidogruppe aufserdem noch durch ein Alkylradikal der Fettreihe ersetzt ist, besitzen keine krampferregende Wirkung. Ist beim Anilin der H im Benzolkern substituiert, so geht diese Wirkung ebenfalls verloren, wenn die Substitution durch eine zusammengesetzte Gruppe (Sulfonsäurerest in Sulfanilsäure) statt hatte, bleibt aber erhalten, wenn wie im Bromanilin nur ein einzelnes Element für H eingetreten ist. Die Konvulsionen werden verstärkt, wenn wie im Toluidin Alkylgruppen an Stelle eines H-Atoms im Benzolring substituiert sind. (Arch. per le Sc. med. **15**. Nr. 16; Ckl. **13**. 618. 30/7.) PROSK.

Scala und **Alessi**, *Übertragung von Krankheiten durch künstliche Butter.* Bei der Darst. von Kunstbutter widerstehen die Milzbrandsporen, der Staphylococcus pyogenes aureus, der Streptococcus pyogenes, die Rotzbacillen der Einw. einer Temperatur von 40—50° während 2 Stdn. u. von 30° während 24 Stdn. Die Milzbrandbazillen können in nicht filtrierter Butter 46 Tage hindurch u. länger leben, in filtrierter kaum 28 Tage. Eine Gefahr besteht beim Vermischen künstlicher mit natürlicher Butter und bei Verwendung künstlicher Butter, welche keinen hohen Hitzegraden ausgesetzt war. (Atti R. Acad. Med. Roma. 1891; ZNH. **6**. 24; VNa. **7**. 24—25.) PROSKAUER.

A. Geyger, *Glykosurinsäure im Harn eines Diabetikers.* Vf. beobachtete neben Harnzucker in einem diabetischen Harn noch einen anderen stark reduzierenden, in Ä. ll. Körper, dessen wss. Lsg. durch Fe_2Cl_6 gebläut wurde. Nach dem Verf. von MARSHALL (**87**. 724) konnte aus dem fraglichen Harn die Glykosurinsäure isoliert u. die von jenem für diese angegebenen Eigenschaften bestätigt werden. Es entsteht daher für den Analytiker die Aufgabe, bei jedem abnormen Verhalten von Harn gegen FEHLING'sche Lsg. diesen auf Glykosurinsäure zu prüfen, und wird deren Ggw. nachgewiesen, so darf die quantitative Bestimmung des Zuckers nur mittels des Polariskops oder der Gärungsprobe geschehen. (PZtg. **37**. 488. 6/8. Bernau. Lab. Chem. Fabr. von JASPER.) PROSKAUER.

E. Gérard, *Umwandlung des Eiweifses des Harnes in Propeptone bei der Bright'schen Krankheit. — Notwendigkeit gewisser Kautelen bei der Harnanalyse.* Vf. fand neben Eiweifs im Harn von Nephritikern auch Propeptone, welche sich besonders in der ersten Zeit der Milchbehandlung der Patienten vorfanden. Es genügt also nicht, den Harn von Nephritikern auf koagulierbares, bezw. durch HNO_3 fällbares Eiweifs zu untersuchen, sondern auch auf Propeptone, welche sich unter dem Einfluß von Milchnahrung bilden, und deren Ggw. eine der Phasen des pathologischen Zustandes anzeigt. Solche Harne koagulieren nicht in der Wärme, geben aber mit HNO_3 einen im Überschufs der Säure l. Nd.; ferner werden sie gefällt durch TANRET's und

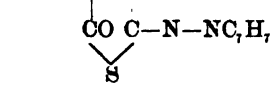
Esbach's Reagens und durch eine gesättigte Kochsalzlsg., vornehmlich bei Ggw. von Essigsäure. (JPCh. [5.] **26**. 104—6. 1/8. Toulouse.) Proskauer.

Arnulf Schönwerth, *Über die Möglichkeit einer von Brunnenwasser ausgehenden Hühnercholera-Epizootie.* Durch eine Anzahl von Verss. stellte Vf. fest, dafs es möglich ist, einen Brunnen durch Eingiefsen von Bouillonkulturen mit Hühnercholera zu infizieren. Die Infektiosität ist durch Injektion selbst in geringer Menge des W. leicht und sicher nachzuweisen gewesen; dagegen ist dies schwierig durch Verfütterung des W. und gelingt nur dann, wenn das W. durch künstliche Alkalisierung den sauren Magensaft neutralisiert. Die Möglichkeit mittels natürlicher, mit Hühnercholera infizierten W. durch Verfütterung bei Hühnern und Tauben die Krankheit hervorzurufen, ist eine problematische und könnte nur bei weitaus gröfseren Bacillenmassen in Anwendung kommen, als dafs sie in der Natur erreicht werden könnten.

Je höher die Temperatur, und je bedeutender der Gehalt an organischer Substanz eines Brunnenwassers ist, um so länger vermögen pathogene Bakterien, die in Massen in den Brunnen eingesetzt sind, ihre Virulenz bewahren. Bei der künstlichen Infektion von Brunnenwasser mit Hühnercholera treten die autochthonen Wasserbakterien als Feinde der pathogenen Bakterien auf, weil sie in ihrem ureigenen Element im Kampfe ums Dasein als die stärkeren obsiegen müssen. Sind in einen Brunnen starke Bacillenmassen gelangt, so können dieselben durch Wasserinsekten (Cyklopiden etc.), ferner durch Parametien in überraschend kurzer Zeit vernichtet werden. Lebende Pflanzenteile innerhalb des W. haben das Bestreben, das W. von Bakterien rein zu erhalten. Die direkt aus dem Blute entnommenen Bakterien sind virulenter, als die in Bouillon und Gelatine gezüchteten. Eine deutliche Vermehrung von pathogenen Bakterien im Brunnenwasser konnte aus den sechs Verss. nicht nachgewiesen werden, wohl aber ein Verschwinden derselben in höchstens 3 Wochen. Virulenter Kot scheint bezüglich der Hühnercholera das wenigst günstigste Infektionsmaterial zu sein, sowohl infizierter Bouillon, als auch insbesondere dem infizierten Organ- und Blutsaft gegenüber. (AH. **15**. 61—106. München. Hyg. Inst.) Proskauer.

M. Cremer und **A. Ritter**, *Phloridxindiabetes beim Huhn und Kaninchen.* Im Phloridzin hat Mering ein Mittel gefunden, um bei Hunden eine Zuckerausscheidung hervorzurufen, die durchaus analog derjenigen bei der schweren Form des menschlichen Diabetes mellitus ist. Külz und Wright gelang es aber nicht, die Phloridzindiabetes beim Huhn und Kaninchen zu erzeugen. Dagegen zeigen die Vff., dafs dies dennoch bei Einverleibung des Mittels in hinreichender Menge in die Säftemasse der genannten beiden Tiere möglich ist. (ZB. **28**. 459—65. München. Physiol. Inst.) Proskauer.

R. du Bois-Reymond u. **J. Thilo**, *Beobachtungen über die Wirkung der Hydrazine auf Organismen.* Die Hydrazine besitzen eine eigentümliche Einw. auf die Haut; dies ist auch beim p-tolylsulfocarbazinsaurem p-Tolylhydrazin, $CS(NH.NH.C_7H_7)(SHC_7H_7N_2H_3)$, der Fall. Ob auch das durch Erhitzen des letzteren entstehende p-Ditolylsulfocarbazid, $CS(N_2H_2C_7H_7)$, dieselbe Wirkung hat, konnten Vff. nicht beobachten. Unwirksam auf die Haut ist das durch Einw. von $COCl_2$ auf letztere Verb. gebildete p-Tolylazo-p-tolylthiobiazolon:



Während das Methylharnstoffnitrat, ebenso wie der daraus gebildete Nitrosomethylharnstoff keine belästigende Wirkung auf die Haut ausübt, thut dies der daraus durch Zinkstaub und Eg. erzeugte Methylhydrazinharnstoff. Man kann die Wirkung als eine Art Urticarin auffassen. — Bakterien (Vff. wandten Sporen von Kartoffelbacillus, sporenhaltige Acker-

erde und Heustaub an) werden durch Phenylhydrazinlsgg. 1 : 1000 nicht vernichtet. (Bkl. **29**. 774. Berlin. Lab. von RAOUL PICTET.) PROSKAUER.

A. Schäfer, *Über die therapeutische Verwendung des Trionals und Tetronals.* Beide Mittel besitzen nach den vorliegenden Unterss. ausgesprochene und zugleich beruhigende Wirkung. Die beruhigende Eigenschaft kommt in etwas höherem Mafse dem Tetronal zu; der Eintritt der Wirkung erfolgt schon nach 10 Minuten. Das Trional ist als sicheres und prompt wirkendes Hypnoticum bei Schlaflosigkeit, in den verschiedenen Formen der Neurasthenie, der funktionellen Psychosen und organischen Hirnleiden indiziert. Gänzlich versagt hat es nur in Fällen, wo Morphiococain-Abusus stattgehabt hatte, und körperliche Schmerzen in den Vordergrund treten. Tetronal ist als Schlafmittel bei den Psychosen indiziert, wo motorische Unruhe mäfsigen Grades den Nachtschlaf nicht eintreten läfst. Nicht empfehlenswert sind beide als Beruhigungsmittel bei den höheren Graden psychischer Erregung mit heftigem Bewegungsdrang. Die wirksame Dosis liegt bei 1—2 g. Schädliche Einww. auf Körperorgane aufser auf den Magen- und Darmkanal in geringer Intensität wurden nicht konstatiert. Nebenerscheinungen, die das subjektive Wohlbefinden beeinträchtigten, wurden nicht beobachtet; Gewöhnung an die Mittel scheint ausgeschlossen. (Bkl. **39**. 724—27. 18/7. Psychiatr. Klin. Jena.) PROSKAUER.

L. Graffenberger, *Untersuchung der Fäces für diagnostische Zwecke.* Vf. giebt den Gang der Fäcesunters. an, welche in eine makroskopische, mkr. und chem. zerfällt. Zunächst ist Farbe und Konsistenz der Fäces zu berücksichtigen. Durch Schlämmen mit W., bezw. Sieben, wird man Reste unverdauter Nahrung, Darmparasiten u. dgl. leicht finden; vornehmlich ist hierbei auf die bei tabulären Darmkatarrhen in kleinen oder gröfseren Stücken sich vorfindenden Schleimcylinder, Darm- und Gallensteine zu achten.

Bei der mkr. Prüfung ist auf elastische Fasern, Bindegewebe, auf unverdaute Amylumkörner, vornehmlich aber auf die Anwesenheit von Leukocyten zu fahnden; dann kommen tierische und pflanzliche Parasiten vor. Besonders die letzteren haben grofse Bedeutung, da zu ihnen die Bakterien gehören. Es wird hier die Auffindung der Cholerabacillen und ihr Unterschied von den FINKLER'schen Bacillen beschrieben. Die Indol-(Cholerarot-)Rk. der Peptonbouillonkulturen ist als diagnostisches Merkmal für Cholerabillen unsicher. Der Nachweis von Tuberkelbacillen, der für die Diagnose der Darmtuberkulose wichtig ist, ist nach den für Sputumunterss. üblichen Methoden auszuführen. Typhusbacillen nachzuweisen, ist eine der schwierigsten Aufgaben der Bakteriologie; Vf. empfiehlt hierzu Nährböden mit 0,05—0,1% Carbolsäurezusatz.

Da die chemische Prüfung der Fäces bei weitem nicht so wertvolle Aufschlüsse, wie die mkr. giebt, so wird nur der Nachweis von Albumin, Pepton, Blut, Gallenfarbstoffen, Darm- u. Gallensteinen besprochen. Das Eiweifs wird aus den Fäces mit schwach essigsaurem W. extrahiert und der Auszug durch wiederholtes Filtrieren geklärt. — Der Nachweis von Pepton geschieht in einem von Eiweifs und Mucin befreiten Auszuge nach dem von HOFMEISTER angegebenen Phosphorwolframsäureverfahren. — Blut findet sich in den Fäces zu Methämoglobin u. Hämatin verwandelt u. wird durch Darst. der TEICHMANN'schen Häminkrystalle nachgewiesen. Eine Spur der getrockneten Fäces nebst einem kleinen Kochsalzkrystall wird zwischen Deckglas und Objektträger mit Eg. vorsichtig längere Zeit erwärmt. — Der Gallenfarbstoff findet sich normalerweise bereits in Form von Hydrobilirubin in den Fäces vor. Unveränderter Gallenfarbstoff wird mit schwach essigsaurem Weingeist extrahiert und damit die GMELIN'sche Rk. angestellt. — Gallensteine werden mit Ätheralkohol extrahiert und das ausgezogene Cholesterin durch die H_2SO_4-Rk. erkannt, bezw. durch Jodtinktur. Der darin enthaltene Bilirubinkalk giebt, in HCl gelöst, das Bilirubin an Chlf. ab; letzteres giebt die GMELIN'sche Rk. — Bei der Untersuchung der

Darmsteine l. sich die Phosphate in HCl, während etwa zurückbleibendes Cholesterin und Kernsubstanz mkr. geprüft werden. (PZtg. **37**. 566—67. 10/9.) PROSKAUER.

Otto Taussig, *Über Blutbefunde bei akuter Phosphorvergiftung.* Phosphor bewirkt beim Menschen in toxischen Dosen eine transitorische Vermehrung der roten Blutkörperchen ohne gleichzeitige Steigerung des Hämoglobingehaltes u. eine wesentliche Verminderung der Leukocyten. Beim Kaninchen wird weder in kleinen noch letalen Gaben eine Vermehrung oder Verminderung der roten Blutkörperchen, als auch des Hämoglobingehaltes bewirkt, dagegen tritt eine deutliche Steigerung der Leukocytenzahl ein. Bei Hühnern fand eine enorme Zerstörung der roten Blutkörperchen u. eine bedeutende Leukocytose statt, sobald P in letalen Dosen verabreicht wurde. Es verhalten sich also alle drei Blutarten verschieden gegen die Einw. des Phosphors, und man darf daher nicht die bei der einen Blutart gewonnenen Erfahrungen direkt auf die andere, speziell auf das Menschenblut übertragen. (APth. **30**. 161—79. 16/9. Prag. Med. Klin. d. Prof. JAKSCH.) PROSKAUER.

R. v. Limbeck, *Zur Lehre von der urämischen Intoxikation.* Nach einer Schilderung des „Symptomenbildes der urämischen Intoxikation" beschreibt Vf. die Veränderung des Blutes bei urämischen Tieren. Man hatte bei urämischen Menschen stets eine beträchtliche Abnahme der Alkaleszenz des Blutes gefunden, welche durch dem Aceton verwandte saure Produkte des Stoffwechsels verursacht werden sollte. Vf. konnte bei einer Urämischen keine Steigerung der Isotonie des Serums über die Norm, als Zeichen einer Anhäufung anorganischer Salze, nachweisen. Die Aufstapelung von Chloriden und diesen sich gleich verhaltenden Salzen ließ sich ausschließen und bezüglich der Phosphate keine Regelmäßigkeit erkennen; dasselbe gilt von den Kalisalzen. Ebensowenig bestand bei einem urämischen Hunde eine Säurevergiftung, u. die Alkaleszenzabnahme des Blutes urämischer Menschen ist nicht durch die direkte Folge der Urämie, sondern durch andere Umstände bedingt. Sonstige Veränderungen des Blutes urämischer Menschen und Hunde betreffs der Zahl der roten u. weißen Blutkörperchen oder anderweitiger Momente mochte Vf. nicht nachzuweisen.

Über die Natur des urämischen Giftes haben die Unterss. keine Aufklärung gebracht. Dasselbe kann ebensowohl in einem bestimmten Harnbestandteil, als in einem Gemenge von solchen oder in einem Umwandlungsprodukt zurückgehaltener Harnbestandteile zu suchen sein, oder endlich in dem Ausfall der Nieren beruhen. Der Weg, eine Urämie durch Injektion von Harnbestandteilen nachzuahmen, ist nicht zuverlässig. (APth. **30**. 180—201. 16/9. Prag. Pharmakol. Inst. d. D. Univ.) PROSK.

Martin Kirchner, *Über die Notwendigkeit und die beste Art der Sputumdesinfektion bei Lungentuberkulose.* Vf. empfiehlt die Desinfektion der Speigläser im Wasserdampf in dem schon früher von ihm beschriebenen Apparate (**91**. I. 329). Daß die Beseitigung des tuberkulösen Sputums eine der wichtigsten Fragen der Hygiene sei, dafür führt Vf. Beispiele an, welche die Infektiosität solchen Sputums beweisen. (ZH. **12**. 247—53. Hannover. Hyg. Chem. Unters. Stat. d. X. Armeecorps.) PROSKAUER.

S. Kitasato, *Heilversuche an tetanuskranken Tieren.* Bei Erkrankungen der Menschen an Tetanus handelt es sich nicht um eine Intoxikation, wie dies bei den mit virulenten Tetanuskulturen infizierten Tieren der Fall ist, da diesen zugleich mit den Bakterien auch die in den Kulturen präformierten Gifte einverleibt werden, sondern um eine Infektion durch einen mit Tetanussporen infizierten Fremdkörper (Holzsplitter etc.). Werden Tiere in gleicher Weise infiziert, so gelingt es, mit dem Serum immun gemachter Pferde (**92**. 997. 999) jene zu heilen. Es sind im Vergleich zur Immunitätsverleihung viel größere Mengen hierzu notwenig. Je früher nach der Infektion die Behandlung eintritt, desto weniger Serum ist erforderlich. (ZH. **12**. 256—60. Inst. f. Infekt. Krankh. Berlin.) PROSKAUER.

Johannes Petruschky, *Über die Art der pathogenen Wirkung des Typhusbacillus auf Tiere und über die Verleihung des Impfschutzes gegen dieselbe.* Es gelingt, Mäuse durch Einspritzung anscheinend kleiner Mengen von Typhusbacillen in die Bauchhöhle innerhalb 24 Stunden zu töten. Die nicht verendenden Tiere werden in kurzer Zeit gegen die Einverleibung einer sonst sicher tödlichen Dosis (intraperitoneal) widerstandsfähig. Die Beobachtung, daſs die den Tieren subkutan einverleibten Typhusbacillen sich stets im Blut der Tiere mkr. und kulturell als lebend nachweisen lassen, lieſs den Gedanken, daſs es sich um eine Blutinfektion handle, aufkommen. Die Vermehrung der intraperitoneal injizierten Typhusbacillen findet auf der Oberfläche des serösen Überzuges der Unterleibsorgane der Tiere statt, woraus hervorgeht, daſs eine tödliche Übertragung der Typhusbacillen von Maus zu Maus durch intraperitoneale Injektion der Abspülungsflüssigkeit von Unterleibsorganen möglich ist, während eine Übertragung durch Injektion von Blut oder Gewebssaft nicht möglich ist. Die tierpathogenen Wirkungen der Typhusbacillen beruhen in der That auf Intoxikation. (ZH. **12**. 261—72. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

H. Bitter, *Über Festigung von Versuchstieren gegen die Toxine der Typhusbacillen.* Vf. weist nach, daſs das Blut der an Typhusgift gewöhnten Tiere eine antitoxische Substanz enthalte. (ZH. **12**. 298—304. Breslau. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

S. Kitasato, *Über die Tuberkulinbehandlung tuberkulöser Meerschweinchen.* Wenn man Meerschweinchen mit hochvirulenten Reinkulturen von Tuberkelbacillen richtig impft, so stirbt jedes Tier ausnahmslos innerhalb ungefähr 11 Wochen nach der Impfung an Tuberkulose. Vf. konnte durch Tuberkulinbehandlung die Lebensdauer der Versuchstiere so verlängern, daſs hieraus schon der heilsame Einfluſs dieses Mittels klar bewiesen ist. Die Tuberkulose der Lungen wurde durch Tuberkulin günstig beeinflust, wenn es eben unter günstigen Bedingungen gelingt, ein Tier bis zu der hierzu nötigen Zeit vor interkurrenten Krankheiten zu schützen. Gelingt es, ein Tier mittels Tuberkulin von Tuberkulose zu heilen, dann ist für dieses Tier eine zweite Infektion innerhalb einer gewissen Zeit unschädlich. (ZH. **12**. 320—27. Berlin. Inst. f. Infektionskrankheiten.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Zimányi, *Mineralogische Mitteilungen. Mit einer Tafel.* 1. *Baryt von Lunkány im Comitate Hunyad.* Die kurzprismatischen und dicktafelförmigen Krystalle kommen in Hohlräumen eines breccienartigen Kalksteines, vermutlich aus der Kontaktzone zwischen Kreidekalkstein und krystallinischen Schiefer vor. Ein für Schwerspat neues Brachyprisma wird (übrigens auf Grund nicht ganz sicherer Messungen) zu (250) bestimmt. Auffallend ist eine ziemlich gute Spaltbarkeit nach (010), wenn die gewöhnliche als nach (001) gehend betrachtet wird. — 2. *Cerussit von Kis-Muncel im Comitate Hunyad.* Die säulenförmigen oder dicktafelförmigen Krystalle finden sich auf Glimmerschiefer oder zelligem Quarze aufgewachsen auf den Halden eines verlassenen Silberbergbaues und werden zu Kontrollmessungen benutzt, über welche eine beigegebene Winkeltabelle das Nähere giebt. — 3. *Über den Baryt vom Budapester Kleinen Schwabenberge.* An den kleinen lichtgelben oder groſsen dunkleren Krystallen, die mit Kalkspat in Spalten eines tertiären Kalkes oder Mergels vorkommen werden einige von früheren Beobachtern übersehene Flächen bestimmt. (Sep. 1—9. [2/12. 91.* u. 12/5. 92.*] Budapest. Mineral. Inst. d. Polytechn.) NIES.

W. Luzi, *Über künstliche Korrosionsfiguren an Diamanten.* Die südafrikanische diamantführende Breccie, der sog. blue ground, kann im geschmolzenen Zustande den Diamant magmatisch resorbieren, wahrscheinlich unter Verlauf von Reduktions-

prozessen im Magma. Die Resorption äufsert sich an den Diamanten im Auftreten unregelmäfsiger Höhlungen. (B. **25**. 2470—72. 19/9. [15/7.].) WAGNER.

J. Sansoni, *Beiträge zur Kenntnis der Krystallformen des Kalkspates. 2. Reihe. Kalkspat einiger Fundorte in Baden. Mit einer Tafel.* Während die erste Reihe den Kalkspat vom Andreasberg behandelte (ZKr. **10**. 545. 1885) wird in der vorliegenden Arbeit das auf 15 verschiedene Fundorte Badens bezügliche krystallographische Detail gegeben. (ZKr. **19**. 321—35. [1/9. 91.] Pavia.) NIES.

A. C. Lane, H. F. Keller und **F. F. Sharpless**, *Notizen über Mineralien aus Michigan. Mit einer Fig.* 1. LANE u. KELLER, *Chloritoid:* Nachdem das Mineral früher schon bei Humboldt in Michigan nachgewiesen worden war, lieferte der neue Fundort, die Championgrube, dunkelgrüne gekrümmte Tafeln von mehreren Zentimetern Gröfse und 4 mm Dicke. Die optische Unters. ergiebt einen ausgesprochen triklinen Charakter und starken Pleochroismus (gelb, blau, grün). Das Mineral findet sich, von Magnesiumglimmer begleitet, in einer umgewandelten Grauwacke und ist reich an Einschlüssen (Magneteisen, Titaneisen, Rutil, seltener Quarz und Sericit). Den Alkaligehalt, den die Analyse ergiebt, betrachten die Vff. als zur Konstitution gehörig, ebenso wie bei dem *Masonit* von Warwick, in welchem sie über 2% Alkalien, meist Natron, nachwiesen. Unter dieser Annahme erhalten sie die Formel $R^{I}_{16}R^{II}_{7}(R^{VI}_{2})_{8}Si_{8}O_{56}$, worin R^{I} = H, K, Na; R^{II} = Fe, Mg und R^{VI}_{2} = Al_2, Fe_2 ist.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
24,29	0,28	34,00	10,55	20,52	1,29	0,59	0,97	0,35	6,75	99,59.

Spur von MnO. D. 3,552.

2. LANE und SHARPLESS, *Grünerit.* Die bald Aktinolith, bald Anthophyllit genannte Hornblende, die sich in Gesellschaft von Quarz und Eisenerzen (namentlich Magneteisen) am Lake Superior vorfindet, wird nach den Vff. am besten als *Grünerit* bezeichnet, mit dem sie physikalisch nahe übereinstimmt; freilich wird für Grünerit der Magnesiumgehalt nur zu 1% angegeben. Die Analyse lieferte:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	D.
76,32	0,56	0,99	6,96	12,47	Spur		2,80	100,20	3,2—3,3.

3. LANE, *Riebeckit oder Krokydolith.* Nach Ausfall der optischen Unters. werden Fasern, die sich als sekundäres Produkt auf primärer Hornblende eines Syenits von Michigan vorfanden, als Riebeckit bestimmt. (Sil. [3.] **42**. 499—508. 1/12. [23/5. 91.] Houghton. Michigan. Mining-School. Nr. 1. Chloritoid, auch ZKr. **19**. 383—85. 1/9. 91.) NIES.

A. Schmidt, *Über den Bournonit von Nagybanya. Mit einer Tafel.* Während der Bournonit von mehreren Fundorten der Umgebung schon längst bekannt war, ist er für Nagybanya eine Neuheit. An den teils säulenförmig, teils tafelartig entwickelten Krystallen werden 23 Formen bestimmt, darunter zwei neue: (503) u. (021), so dafs die am Bournonit überhaupt bekannten Formen jetzt 75 betragen. Ausführliche Winkeltabellen sind der Arbeit beigegeben. (ZKr. **20**. 151—60. 17/3. Budapest. Min. Inst. d. Univ.) NIES.

J. Beckenkamp, *Zur Symmetrie der Krystalle. 3. Mitteilung. Mit drei Textfigg.* (Vgl. **90**. II. 403. **92**. I. 492.) 3. *Aragonit von Bilin (Schlufs).* Der Vf. giebt Ergänzungen seiner früheren Mitteilungen, namentlich in Bezug auf die Ätzfiguren und auf Analogien mit anderen Mineralspezies und schliefst mit dem Satze, dafs der Aragonitkrystall als rhombisch-ogdoedrisch zu bezeichnen ist. — 4. *Kalkspat von*

Nieder-Rabenstein, Sachsen. Das neue Vorkommen, das sich von dem früheren gleichen Fundorts wesentlich unterscheidet, tritt in zwei Typen auf, einem skalenoedrischen und einem prismatischen, wobei Krystalle des ersteren Typus einen durchaus monoklinen Habitus besitzen, während die prismatischen nach dem Vf. tetartoedrisch-hemiëdrisch, d. i. ogdoedrisch, entwickelt sind. Da nun von mehreren Seiten zwar nicht der Kalkspat, wohl aber der Dolomit als tetartoedrisch angenommen wird, so lag der Gedanke nahe, dafs es sich auch hier um Dolomit handele, doch enthielt das Mineral nur 1—2% $MgCO_3$, und der Brechungsexponent wurde ebenfalls als mit Kalkspat übereinstimmend gefunden: $\omega = 1{,}6586$; $\varepsilon = 1{,}4862$ (nach RUDBERG ist ω für Kalkspat 1,6585, für Dolomit 1,6817; ε für Kalkspat 1,4863, für Dolomit 1,5020. Endlich bestimmte Vf. auch das Spaltungsrhomboeder zu 74° 55′; es ist dies die für Kalkspat angenommene Zahl, während der Winkel beim Dolomit 73° 45′ beträgt. (ZKr. **20**. 161—67. 17/3. Mühlhausen i. E.) NIES.

H. Laspeyres und **K. Busz**, *Mitteilungen aus dem mineralogischen Museum der Universität Bonn. 5. Teil. Mit 2 Tafeln.* (Vgl. **92**. I. 494.) 24. **H. Laspeyres**, *Haarförmiger und gestrickter Kupferkies von der Grube Heinrichssegen bei Müsen.* Die als Haarnickel bestimmte Stufe ahmt die gestrickten Gestalten, wie sie von den tesseral krystallisierenden Metallen bekannt sind, aufserordentlich täuschend nach, so dafs, da die Analyse (s. unten) sicher auf Kupferkies hinwies, die Annahme von pseudomorphoser Bildung nahe lag. Doch sind es keine Umhüllungspseudomorphosen und ferner ist bekannt, dafs sich auf den Siegenschen Gruben gediegen Kupfer vielmehr aus oxydierten Kupferverbb. und aus Carbonaten bildet, als umgekehrt Schwefelkupfer aus gediegenem Kupfer. So wird denn eine allerdings bisher an Kupferkiese nicht beobachtete Drillingsbildung, bei der die drei Individuen mit ihren Sphenoidrandkanten, die sich in der Ebene (111) unter 60° 28′ 43″ schneiden, an einander legen, angenommen, da die Messungen der Winkel der Elemente der gestrickten Formen ungefähr 60° und 120° ergaben. Die Analyse lieferte: 34,51% S, 30,04% Fe und 34,89% Cu (Summe = 99,44%).

25. **H. Laspeyres**, *Beyrichit von der Grube Lammerichskaule bei Altenkirchen im Siegenschen.* Der Vf. konnte die einzige Stufe des von LIEBE (1871) erstmals untersuchten Minerals einer erneuten Prüfung unterwerfen und kommt zu dem Schlusse, dafs es mit dem Millerit chemisch und krystallographisch identisch ist, physikalisch aber sich namentlich durch seine bleigraue Farbe von dem messinggelben Millerit unterscheidet. Die 70 mm langen und 8 mm dicken Prismen der einzigen Originalstufe sind Gemenge von Millerit und Beyrichit, der, in Splittern etwa eine Woche aufgehoben, unter Verlust seiner bleigrauen Farbe sich zu speifsgelbem Millerit umsetzt: „es verhält sich demnach der Beyrichit zum Millerit, wie der Augit zum Uralit, und der Beyrichit ist das Muttermineral, aus dem aller Millerit . . . durch Umlagerung der Moleküle entstanden ist.“ Wie der Millerit ist auch der Beyrichit hexagonal-rhomboedrisch mit etwas schwankendem Axenverhältnis, das aus den zehn besten Messungen zu 1 : 0,327707 (Millerit: 1 : 0,329549) bestimmt wurde. D. 4,69 (Millerit nach MILLER 5,26 bis 5,30, nach LIEBE 5,7—5,9). Der bei den eigenen Analysen kleine, bei der LIEBE'schen Analyse etwas gröfsere abdestillierbare Schwefelüberschufs wird durch Beimengung von etwas Polydymit erklärt, einem gewöhnlichen Begleiter des Millerit auf benachbarten Gruben. Zur Stütze dieser neuen Ansicht der Zus. des Beyrichit dienen folgende Analysen:

1. und 2. *Beyrichit*krystalle, die bei der vorausgegangenen Abschwefelung nur einen Hauch von Schwefel ergaben. — 3. *Beyrichit*krystall, der Abschwefelung unterworfen; eine andere Probe ergab 1,95% abdestillierbaren Schwefel. — 4. Dichter *Beyrichit*. — 5. LIEBE's Analyse des *Beyrichits*, in Wirklichkeit etwas verunreinigten *Polydymits*. — 6. Werte der *Polydymit*formel R_4S_5.

	S^1	S^2	Fe	Ni	Co	Mn	Summe
1.	35,69		0,85	61,05	2,01	—	99,60
2.	35,48			64,88		—	100,36
3.	1,35	34,23	2,96	61,46		—	100
4.	6,81	33,71	1,71	58,59		—	100,82
5.	42,86		2,79	54,23	Spur	Spur	99,88
6.	40,96		4,21	54,83		—	100.

[1] Abdestillierbar. — [2] Im Rückstand.

26. **H. Laspeyres**, *Zwillinge von Kobaltglanz nach der Oktaederfläche von der Grube Wingertshardt bei Siegen.* Ein als Antimonnickelglanz bezeichnetes Mineral enthielt Arsen, Schwefel und Kobalt, daneben ziemlich viel Eisen, aber nur Spuren von Antimon und Nickel. Die höchstens 0,5 mm grofsen Krystalle wurden u. Mkr. als Zwillinge nach dem Spinellgesetze erkannt, das bis jetzt weder am Kobaltglanz, noch an den isomorphen Spezies, Eisenkies, Mangankies und Gersdorffit, beobachtet wurde. Auch war aus dem Siegenschen bisher der Kobaltglanz nur derb bekannt.

27. **H. Laspeyres**, *Kobalt- und nickelreicher Eisenkies von der Grube Heinrichssegen bei Müsen.* Die Analyse der höchstens 1 mm grofsen Krystalle, die aus Oktaeder, Würfel und einem undeutlichen mOm gebildet werden, ergab:

S	Fe	Co	Ni	Sb	Summe
51,35	42,68	1,97	4,13	Spur	100,12

Da dies für R : S zu 1 : 1,851 führt, so wird der Abmangel an S durch mechanische Beimengung von Polydymit und Kobaltnickelkies erklärt. Die Unters. u. Mkr. ergab auch dementsprechend Kerne von Eisenkies umgeben von einer dünnen hellgrauen Rinde.

28. **K. Busz**, *Skorodit von Lölling.* Die Messung der zwar nur 1 mm grofsen, aber mit gut spiegelnden Flächen versehenen Krystalle ergab die beiden neuen Domen (011) und (101); der Typus wird durch die Grundpyramide bestimmt. In nicht zu starker Abweichung von den von V. Zepharovich (1868) gefundenen Zahlen, wurde das Axenverhältnis zu 0,86944 : 1 : 0,96970 berechnet.

29. **K. Busz**, *Pyrargyrit von Mexico.* Es wurde als neu für Pyrargyrit die Fläche (11$\bar{2}$6) gemessen.

30. **K. Busz**, *Anatas von Bourg d'Oisans, Dauphine.* Der 5 mm grofse Krystall zeigte neben bekannten Flächen die neue (11. 3. 44).

31. **K. Busz**, *Diopsid von Achmatowsk. Ein Krystall lieferte die neue Fläche* (551).

32. **K. Busz**, *Schwefel von Milo.* An das Schwefelvorkommen ist ein lebhafter Abbau geknüpft: täglich werden gegen 4400 kg gefördert. Der Schwefel tritt in den Poren eines verkieselten Trachytes auf und dürfte durch Zers. von Schwefelwasserstoff entstanden sein. An den 1,5 zu 1 cm grofsen Krystallen liefsen sich 19 verschiedene Formen bestimmen, und meist waren die Flächen für scharfe Messungen vorzüglich geeignet. Die Resultate der Bestimmung der Axen siehe unter Nr. 34.

33. **K. Busz**, *Schwefel von Roisdorf bei Bonn.* Das eigentümliche Vorkommen wurde 1827 von F. Becks entdeckt: Schwefel bildet das Bindemittel eines Sandes, der von Thon und dieser von Braunkohle überlagert wird. Stellenweise konzentriert, bildet der Schwefel extra 20% des sandigen Gemenges. Unter den 23 an den Krystallen zu beobachtenden Formen ist (151) eine für Schwefel neue; das berechnete Axenverhältnis siehe unter Nr. 34.

34. **K. Busz**, *Schwefel von Bassick, Vereinigte Staaten von Nordamerika.* In Ergänzung einer früheren Arbeit (vgl. **90**. II. 74) werden an den betreffenden Krystallen die weiteren neuen Flächen (553) u. (551) beschrieben. Die für die drei unter Nr. 32—34 beschriebenen Vorkommnisse berechneten Axenverhältnisse sind:

Milo	a : b : c = 0,81304 : 1 : 1,90362;
Roisdorf	a : b : c = 0,81382 : 1 : 1,90767;
Bassick	a : b : c = 0,8151 : 1 : 1,9066.

35. **K. Busz**, *Schwefel von Conil bei Cadix, Spanien.* Von dem genannten Fundorte, sowie von Girgenti werden Zwillingskrystalle beschrieben, bei denen (101) zugleich Zwillingsebene und Verwachsungsebene ist. (ZKr. **20**. 529—65. 13/9. Bonn.) NIES.

B. Doss, *Über eine zufällige Bildung von Pseudobrookit, Hämatit und Anhydrit als Sublimationsprodukte, und über die systematische Stellung des ersteren. Mit 2 Figuren.* 1. *Hämatit.* Auf einem oberflächlich angeschmolzenen Chamottestein, der einem der Sulfatöfen der Schönebecker Sodafabrik „Hermania" entnommen war, saſsen teils krystallinische Krusten, teils nach der Basis tafelförmige Krystalle von Eisenglanz auf. An den letzteren wurden die für den künstlichen Eisenglanz neue Fläche $(01\bar{1}5)$ und Zwillingsbildungen nach dem Gesetz: Zwillingsaxe die Normale zum Prisma erster Ordnung, beobachtet. Die Proben waren durchaus titanfrei.

2. *Pseudobrookit.* An den heiſsesten Stellen der Sulfatöfen bilden sich auf den Chamottesteinen kleine, 1 mm zu 0,05 mm messende Krystalle, deren Winkel, wie eine sehr vollständige Tabelle zeigt, mit denen des Pseudobrookits vollständig übereinstimmen. Zur chemischen Unters. wurde durch Auflösen der tragenden Chamottesteine in kaltem HF und Sonderung durch die THOULET'sche Fl. ein hinreichendes Material erhalten, das 66,41% Fe_2O_3 und 33,59% TiO_2 lieferte. Diese Werte entsprechen sehr genau der Formel Fe_2TiO_5, die der Vf. im Widerspruch zu den anderen Autoren, die sich mit Pseudobrookit beschäftigt haben, für die richtige hält, indem er eine Bestätigung für seine Ansicht darin findet, daſs das Axenverhältnis des Pseudobrookits, wenn man die Vertikalaxe auf $^1/_2$ verkürzt, mit demjenigen des Andalusits, Al_2SiO_5, der ja dann mit Pseudobrookit isomorph sein müſste, in der That nahe übereinstimmt. Es ist nach:

Doss beim Pseudobrookit	a : b : c	0,97726 : 1 : 0,74310
DES CLOIZEAUX beim Andalusit	a : b : c	0,98613 : 1 : 0,70238.

Als wahrscheinlichste Quelle des Titans wird die Asche des Brennmaterials, einer etwas Chlor haltenden Braunkohle betrachtet, so zwar, daſs sich zuerst nach der Formel $TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$ Chlortitan bildet, u. dieses sich samt gleichzeitig gebildetem Chloreisen mit Wasserdampf zersetzt nach der Gleichung:

$$TiCl_4 + 2FeCl_3 + 5H_2O = Fe_2TiO_5 + 10HCl.$$

3. *Anhydrit.* Neben Eisenglanz fand sich auf dem oberflächlich angeschmolzenen Mörtel der Chamottesteine eine schaumige M., die nach den Resultaten einer qualitativen Analyse Anhydrit ist und u. Mikr. als aus rhombischen Täfelchen bestehend erkannt wurde. Als wahrscheinlicher Bildungsgang wird eine Einw. von HCl auf das Ca-Silikat des Chamottemörtels, Ausblühung von $CaCl_2$ und Zers. durch H_2SO_4 angenommen.

Zum Schluſs giebt der Vf. folgenden Katalog der in der genannten Sodafabrik, namentlich durch die Aufmerksamkeit des Betriebsleiters REIDEMEISTER beobachteten Neubildungen: 1. *Eisenglanz*, 2. *Magneteisen*, 3. *Eisenkies*, 4. *Magnetkies*, 5. ein mit *Gehlenit* isomorphes, schwefelcalciumhaltiges Aluminiumcalciumsilikat, 6. *Calcium-*

silikat, 7. krystallisierter *Kalk*, 8. *Glauberit*, 9. *Gaylussit*, 10. rhombisch krystallisierendes *Silicocarbonat*, 11. oktaedrische Krystalle von $NaFl.2Na_3PO_4 + 18H_2O$ mit 1,2—1,3% Vanadinsäure, 12. *Pseudobrookit*, 13. *Anhydrit*. (ZKr. **20**. 566—87. 13/9. Juni. Riga. Min. Inst. d. Polytechn.) NIES.

B. J. Harrington, *Über den sogenannten Bernstein vom Cedar Lake, Nord-Saskatchewan, Canada*. Nach J. B. TYRELL, der das Harz zuerst auffand, kommt es mit zahlreichen Holzfragmenten in einer etwa 9 m breiten und 0,6 m mächtigen Sandschicht am Ufer des Sees, zwischen diesem und einem Moore vor und bildet von dieser Schicht dem Volum nach etwa 5—10%. Die meisten Stücke sind erbsengroß, einzelne auch größer. Im Glasrohre erhitzt, bilden sich keine Bernsteinsäurekrystalle, so daß also kein ächter Bernstein vorliegt. Der Vf. ist geneigt, an eine Abstammung aus den tertiären Tertiär- oder Kreideligniten zu glauben, die in der Nähe vorkommen. Ein Harz, das, als aus diesen herrührend, der Unters. unterworfen wurde, gab nicht sehr abweichende, aber auch nicht übereinstimmende Resultate. Das Harz wird demnach als dem *Retinit* verwandt, aber nicht mit ihm identisch mit dem Namen *Chemawinit* von der indianischen Bezeichnung „Chemahawin" (der Vf. läßt das „ha" bei der Übertragung des Namens auf das Mineral aus. Der Ref.) einer dem Fundorte benachbarten Lokalität, belegt. Unter den Rkk. sei angeführt, daß das Harz bei 180—190° weich wird, bei 300° sich ohne eigentliche Schmelzung teilweise schwärzt; in A. sind 21,01% (von dem zum Vergleich herangezogenen fossilen Harze 29,30%) l., in Ä. 24,84%. Die Elementaranalyse ergab im Mittel aus zwei Bestimmungen:

1. Direkt. — 2. Nach Abzug der Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Kalk u. Magnesia enthaltenden Asche:

	C	H	O	Asche	Summe
1.	79,96	10,46	9,49	0,09	100
2.	80,03	10,47	9,50	—	100.

D. 1,054—1,055 (D. des fossilen Harzes 1,066). (Sil. [3.] **52**. 332—35. 1/10. 91. Montreal. Mc. Gill College.) NIES.

C. Luedeking u. **H. A. Wheeler**, *Notizen über einen Schwerspat aus Missouri. Mit 5 Figuren*. An zwei Fundorten, etwa 11 km von einander entfernt, Smithton u. Sedalia, Pettis County, Missouri, finden sich tafelförmige 1—20 cm große und 1 bis 3 m dicke Schwerspatkrystalle, die aus zweierlei Material bestehen; einem farblosen und einem weißlichen oder gelblichen, opaken, das gewöhnlich in Form von Bändern (die beigegebenen Abbildungen zeigen die Verteilung), mitunter auch als unregelmäßige Linien innerhalb der farblosen Substanz auftritt. Nach der Analyse ist das opake Material ein Strontiumsulfat und Ammoniumsulfat (Mascagnin) haltendes Bariumsulfat, was durch eine von W. F. HILLEBRAND ausgeführte Kontrolluntersuchung bestätigt wird. Die Analyse ergab:

$BaSO_4$	$SrSO_4$	$CaSO_4$	Am_2SO_4	H_2O	Summe
87,2	10,9	0,2	0,2	2,4	100,9.

Beim Erhitzen entsteht ein Ammoniumsublimat und ein brenzlicher Geruch; daß diese Rk. aber nicht auf etwa beigemengte organische Substanz zurückzuführen ist, beweist, daß schon der wss. Auszug auf Ammoniak reagiert. Nach J. S. DILLER's mkr. Unters. ist die Undurchsichtigkeit der weißlichen und gelblichen Partien auf eine große Anzahl von Hohlräumen zurückzuführen, die wahrscheinlich Luft enthalten. (Sil. [3.] **42**. 495—98. 1/12. 91.) NIES.

F. A. Genth, *Mineralogische Beiträge Nr. 52. Mit krystallographischen Notizen von S. L. Penfield. Mit einer Fig.* (vgl. **91**. I. 1046). 1. *Hübnerit;* vier Vorkomm-

nisse kamen zur Unters.: A. von der North Star Grube, Sultan Mountain, Silverton, San Juan County. Kolorado. In den Hohlräumen eines aus Quarz, Bleiglanz, Eisenkies und Fahlerz bestehenden Gemenges kommen drusiger Quarz und bis 4 mm lange prismatische Krystalle von Hübnerit vor, die meisten zwar von Quarz überzogen, einige aber zur Messung geeignet, die das Axenverhältnis 0,836 23 : 1 : 0,866 84 und ac = 89° 7,5′ ergab. Die Auslöschungsschiefe ist gegen die c-Axe im stumpfen Winkel um 17° geneigt. B. Von dem Cement Creek am Bonita Mountain bei Silverton, San Juan County, Kolorado; es kommen nur strahlige Varietäten, keine isolierbaren Krystalle vor. Der von GENTH ausgeführten Analyse Ba. ist unter Bb. eine zweite, auf dasselbe Vorkommen bezügliche, von H. F. KELLER beigefügt. C. vom Bonito Mountain bei White Oakes, Lincoln County. An den nur selten meſsbaren Krystallen, die in Spalten eines Granits vorkommen, konnte die für Hübnerit neue Form (830) bestimmt werden. D. vom Monmouth Distrikt, Nye County, Nevada. Zur Verfügung standen nur auf Quarz sitzende Spaltungsstücke. Die von GENTH ausgeführten Analysen dieser vier Vorkommnisse von Hübnerit ergaben:

	WO_3	FeO	MnO	CaO	MgO	CuO	Summe	D.
A.	74,75	2,91	21,93	0,11	Spur	—	99,70	6,713
Ba.	76,63	1,61	21,78	0,09	Spur	—	100,11	6,891
Bb.	76,14	2,11	21,63	0,12	Spur	—	100	6,780
C.	76,33	3,82	19,72	0,13	Spur	—	100	7,091—7,163
D.	74,88	0,56	23,87	0,14	0,08	0,08	99,61	n. best.

2. *Hessit* von der Refugio-Grube, San Sebastian Distrikt, im mexikanischen Staate Jalisco. Die Analyse des namentlich durch innig beigemengten Quarz stark verunreinigten Materials ergab:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe	Cu	Pb	Ag	Te	Se	Summe
33,33	0,70	0,49	0,16	Spur	1,21	39,42	25,53	Spur	100,84.

Hiernach würden 62,80% Ag_2Te und 1,96% PbTe mit einem kleinen (1,40%) Überschuſs vermutlich im gediegenen Zustande eingeschlossenen Tellurs im Gemenge vorhanden sein.

3. *Bismutit.* Mit Phenakit, Quarz, Orthoklas, Muscovit und Eisenglanz kommen am Mount Antero, Chaffee County, Kolorado, prismatische Krystalle von graulich oder gelblich grüner Farbe vor, die, wie sich aus einigen Winkelmessungen bestimmen lieſs, umgewandelter Wismutglanz sind. In dem Gemenge ist Bismutit, kohlensaures und schwefelsaures Blei, Malachit und Zinkspat vorhanden. Aa. und Ba. sind zwei Analysen des Gemenges, Ab. und Bb. dieselben nach Abzug der Bergart:

	X[1]	H_2O	CO_2	CuO	PbO	Bi_2O_3	ZnO	SO_3	Summe
Aa.	5,11	2,02	7,16	0,31	4,83	80,13	0,86	0,50	100,92
Ab.	—	2,11	7,47	0,32	5,04	83,64	0,90	0,52	100
Ba.	4,22	2,33	6,85	0,32	4,63	80,41	0,86	0,56	100,18
Bb.	—	2,43	7,14	0,33	4,82	83,81	0,89	0,58	100.

[1] Bergart. — D. des unreinen Materials 6,293, des gemessenen Krystalls 7,330.

4. *Natrolith.* Mit Ägirin, Eudialyt und Titanit kommen am Magnet Cove, Arkansas, bis 5 cm lange, teils farblose, teils opake Nadeln vor, die als Natrolith bestimmt wurden. Die Analyse bezieht sich auf die durchsichtigen Krystalle, während die opaken eine kleine Menge Kalk enthalten.

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O	Summe	D.
47,97	26,51	15,98	9,81	100,27	2,243

(Sil. [3.] **43**. 184—88. 1/3. [25/10. 91.] Philadelphia.) NIES.

F. W. Clarke, *Tschermak's Theorie der Chloritgruppe und ihre Alternative.* (Sil. [3.] **43**. 190—200. 1/3. — C. **92**. II. 492.) NIES.

A. Liversidge, *Über Goldniederschläge in pilzähnlichen Fäden.* In W. suspendiertes Gold, das durch eine äth. Lsg. von Phosphor aus einer verd. Goldchloridlsg. niedergeschlagen worden war, hatte sich unter Entfärbung der Fl. nach jahrelangem Stehenlassen in Form pilzähnlicher Fäden von purpurblauer Farbe abgeschieden. Erhitzt behalten diese Bildungen zwar ihre Form, nehmen aber Glanz und Farbe des Goldes an. Die Mitwirkung organischer Substanz, sei es abgestorbener oder lebender, wird für diesen Prozefs vom Vf. angenommen. (Im Auszug. Sil. [3.] **43**. 245. 1/3. Melbourne.) NIES.

C. H. Smyth jun., *Über das Eisenerz von Clinton, New-York.* Die den Silurschichten eingelagerten Eisenerze sind in drei über einander liegenden Flötzen bauwürdig. Ihre Entstehung ist von anderer Seite ausschliefslich auf Umwandlung von Kalksteinen durch eisenhaltiges W., das aus darüber liegenden Schichten zugeführt wurde, erklärt worden. Sowohl gegen diese Annahme, wie auch gegen die weit verbreitete Ansicht, es handle sich bei genannten Eisenerzen ausschliefslich um aufgehäufte Bryozoenschalen, deren Calciumcarbonat später zu Eisenoxyd umgesetzt worden sei, richtet nun der Vf. seine Auseindersetzungen, indem er zunächst beweist, dafs echte Oolithe mit einem Quarzfragment als Kern sehr häufig sind. Eine nachträgliche Zufuhr von Eisen und dadurch veranlafste Überführung von Kalkstein in Eisenoxyd ist nach ihm hier und da lokal wohl möglich, aber die Hauptmasse ist nicht sekundär gebildet, sondern ist ein ursprünglicher Absatz von Eisenhydroxyd in den seichten Gewässern ganz oder doch teilweise vom Meere abgeschlossener Bassins an den Ufern des Silurmeeres. Dabei nimmt er an, dafs das Eisen grofsenteils nur mechanisch suspendiert, nicht gelöst gewesen ist, da sich auch die Oolithbildung so vollziehen könne, dafs aufgelöste Kieselsäure beim Niederschlagen und Einhüllen der Kerne das suspendierte Eisen mit sich reifst. Unter einer Reihe von Gründen, die für des Vfs. Ansicht und gegen die ältere sprechen, sei nur der eine angeführt, dafs nach der Hypothese der Zufuhr es schwer zu erklären ist, warum an Eisen reichere Flötze unter Umständen unter solchen mit geringerem Eisengehalt liegen, warum die die Flötze trennenden Kalksteinlagen nicht auch der Anreicherung an Eisen unterlegen sind, warum die einzelnen konzentrischen Lagen der Oolithe ebenfalls gleichartig eisenreich sind und nicht die äufseren mehr verändert, als die inneren. Einen sekundären Prozefs nimmt übrigens auch der Vf. an: die relative Anreicherung fertig gebildeter Flötze an Eisen durch Fortführung des darin enthaltenen Calciumcarbonates, wofür die poröse Beschaffenheit der reicheren Erze im Gegensatz zu den dichten und harten, die viel Kalk führen, spricht. (Sil. [3.] **43**. 487—96. 1/6. Clinton. New-York. Geol. Lab. d. Hamilton. College.) NIES.

W. H. Melville, *Josephinit, ein neues Nickeleisen.* Unter den Geröllen eines die Counties Josephine und Jackson, Oregon, durchströmenden Flusses finden sich zahlreiche magnetische Körner, meist zwischen 0,3 u. 1,7 g, in einzelnen Fällen aber auch über 4 g schwer (D. 6,204), die mit Hilfe des Elektromagnets u. Schlämmens sich in einen metallischen und einen unmetallischen Teil scheiden liefsen und deren Zus. die unten gegebenen Analysen lehren. Das Nickeleisen, dessen Formel Fe_3Ni_5 ist, wird als zweifellos irdischen Ursprungs angenommen, vermutlich aus einem in der Nähe anstehenden Gange eines Eruptivgesteines stammend. Es stimmt damit das Fehlen jeder Spur von Phosphor (Schreibersit), sowie der WIDMANNSTETTEN'schen Figuren. Der kleine Gehalt an Kupfer und Arsen, den die Analyse angiebt, ist im Nickeleisen enthalten, Chlor dürfte als Chlornatrium beigemengt sein. Von den Silikaten ist das l. sicher Serpentin, das unl. wahrscheinlich Bronzit. Die Analysen beziehen sich auf:

1. *Nickeleisen;* Kontrollbestimmungen der beiden Hauptbestandteile ergaben 60,47 und 60,43% Ni, 23,36 und 23,09% Fe. — 2. *Silikat* in Prozenten der Gerölle. — 3. Hiervon unl. — 4. Hiervon l. — 5. und 6. Unl. und l. Anteil des Silikats auf 100 berechnet.

	Ni	Co	Fe	A.[1]	B.[2]	Cu	As	Cl	C.[3]	H_2O^4	H_2O^5
1.	60,45	0,55	23,22	0,55	0,12	0,50	0,23	0,04	12,26	0,81	1,12.

Summe = 100,55 (einschliefslich 0,70% organischer Substanz und Spuren von CO_2)

[1] Magnetkies. — [2] Chromeisen und Magneteisen. — [3] Silikate. — [4] Unter 100°. — [5] Über 100°.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	NiO CoO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Summe
2.	5,14	0,33	2,08	0,32	1,62	2,69	0,08	1,12	13,38
3.	0,23	0,03	0,04	Spur	0,06	0,14	—	—	0,50
4.	4,91	0,30	2,04	0,32	1,56	2,55	0,08	1,12	12,88
5.	45,63	6,58	8,77	Spur	11,03	28,01	—	—	100,02
6.	38,23	2,34	15,88	2,49	12,14	19,85	0,35	8,72	100.

(Sil. [3.] **43**. 509—15. 1/6. [März] Washington. Lab. d. geol. Landesuntersuchung d. Ver. Staaten.) NIES.

W. S. Bayley, *Eine faserige Verwachsung von Pyroxen und Feldspat in einem Gabbro von Minnesota. Mit 5 Figg.* Die mkr. Unters. eines grobkörnigen, aus frischem Olivin, Diallag und Labrador bestehenden Gabbros, ergab als Umrindungen des Olivins zart faserige Partien, die sehr an solche Kontaktzonen erinnern, wie sie namentlich SCHRAUF beschrieben hat. Der Vf. kommt aber zu dem Resultate, dafs es sich hier um eine wesentliche andere Erscheinung handle. Aus dem Magma ist zuerst der Olivin, dann der augitische Bestandteil und zuletzt der Feldspat ausgeschieden, doch trennten sich namentlich die beiden letzten Perioden nicht so scharf von einander ab, und so entstand als Produkt einer gleichzeitigen Bildung von Pyroxen und Feldspat ein „mikropegmatisches" Aggregat, das sich um den auch jetzt noch ganz frischen Olivin herumlegte. Beigegeben ist der Arbeit eine von W. F. HILLEBRAND ausgeführte Analyse des Gabbro:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
51,89	29,68	0,32	0,37	12,62	0,38	0,50	3,87	0,46	100,09.

(Sil. [3.] **43**. 515—20. 1/6.) NIES.

F. P. Venable, *Über das angebliche Vorkommen von Platin in Nordcarolina.* Nach dem Vf. sind alle Angaben über das Vorkommen von Platin im Goldsande von Nordkarolina unglaubwürdig. (Im Ausz. Sil. [3.] **43**. 540. 1/6.) NIES.

F. A. Genth, *Über Penfieldit, eine neue Mineralspezies.* Bis 3 mm grofse hexagonale Prismen, die sich mit Anglesit, Laurionit und einem haarförmigen Mineral (letzteres vielleicht eine Varietät des Penfieldit) auf den bekannten Halden von Laurion, Griechenland, vorfinden, ergaben 18,55% Cl (opak gewordene Krystalle 17,94%) und 78,25% Pb u. werden auf die Formel $PbO.2PbCl_2$ bezogen, die 18,21% Cl, 79,73% Pb und 2,06% O verlangt. (Sil. [3.] **44**. 260—61. 1/9. [26/7.] Philadelphia.) NIES.

Igelström, *Über Basilith und Sjögruvfit.* Mit dem ersten Namen belegt der Vf. ein stahlblaues Manganantimonat, dem er die Formel $11Mn_2O_3.Sb_2O_5.21H_2O$ (Anal. Nr. 1) giebt, mit dem zweiten ein lichtgelbes Arsenat (Anal. Nr. 2). Beide finden sich auf der Sjö-Grube, Schweden.

	Sb_2O_5	As_2O_5	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MnO	PbO	CaO	H_2O	Summe
1.	13,09	—	1,91	70,01	—	—	—	15,00	100,01
2.	—	49,46	11,29	—	27,26	1,74	3,61	6,81	100,17.

(Im Ausz. Sil. [3.] **44**. 261—62. 1/9.) NIES.

J. P. Kimball, *Die Entstehung der Eisenerze durch isomorphe und pseudomorphe Ersetzung des Kalksteins. Mit einer Figur.* Die Arbeit enthält eine kritische Zusammenstellung aller Punkte, die bei der Erklärung der Bildung der Eisenerze durch Umwandlung von Kalksteinen (eines Weges der Bildung, den der Vf. als einzig möglichen anzunehmen geneigt ist) sowohl seitens chemischer Experimente, wie seitens der an Pseudomorphosen anknüpfenden Beobachtungen in Frage kommen. (Sil. [3.] **42**. 231—41. 1/9. 91.) NIES.

S. E. Bishop, *Kilauea im April 1892. Mit 2 Figuren.* Der Vf. giebt eine durch Plan und Profil erläuterte Beschreibung der Veränderungen, die sich seit dem letzten Besuche des Vfs. (1887) an dem Krater Halemaumau mit seinem Lavasee vollzogen haben. Dabei wird wieder, wie schon öfters, auf den besonderen Umstand hingewiesen, dafs sich bei den Eruptionen auf Hawai kein oder doch nur wenig Wasserdampf entwickelt. (Sil. [3.] **44**. 207—10. 1/9. [30/3.] Honolulu.) NIES.

Analytische Chemie.

A. J. Zune, *Über das Oleorefraktometer.* FERD. JEAN hatte in einer Kritik der Angriffe gegen sein Verf. behauptet, dafs ein Zusatz von 5% Leinöl zur Butter (Ablenkung —30°) die Ablenkung auf —20° herabdrücke, dafs ein Zusatz von 5% Erdnufsöl in gleicher Weise wirke, während die rein chemischen Verff. in diesen Fällen versagten. Vf. liefs durch einen französischen und einen belgischen Chemiker diese Angaben prüfen. Es ergab sich erstens, dafs beide Chemiker wesentlich voneinander abweichende Werte erhielten, und zweitens, dafs die Ablenkung der mit 5% Zusatz versehenen Butterfette nicht um je 10°, sondern nur um je 4—5° niedriger war, als die der reinen Butterfette, so dafs aus der oleorefraktometrischen Prüfung die Beimischung fremder Öle nicht mit aller Sicherheit geschlossen werden konnte. Die Bestimmung von D. der reinen und der verfälschten Fette gab wenigstens ebenso grofse Differenzen. Vf. macht vor allem darauf aufmerksam, dafs es gelingt, völlig butterfreie Fette so zu mischen, dafs diese die für Butter beobachteten Ablenkungen zeigen, u. erklärt deshalb die JEAN'sche Methode für unzuverlässig. (RFa. **6**. 12—13.) HEFELMANN.

H. Freudenberg, *Über ein neues Prinzip der elektrolytischen Trennung von Metallen.* Nachdem LE BLANC (**91**. II. 739) bewiesen, dafs alle gleichartigen Ionen gleich stark geladen sind, und der Zersetzungspunkt eines Elektrolyts scharf bestimmbar ist, schien es möglich, durch verschiedene elektromotorische Kräfte eine quantitative Scheidung von Metallen zu versuchen, da deren Zersetzungspunkte ziemlich verschieden sind. In schwach salpetersaurer Lsg. konnte Vf. mit Hilfe eines Leclanché-Elements trennen: Hg von Cu, Ag von Bi, Hg als Oxydul von Cu, Bi und As. Weitere Mitteilungen werden folgen. Die HELMHOLTZ'schen Konvektionsströme üben einen merkbaren Einfluſs auf die Abscheidung der Metalle nicht aus. (B. **25**. 2492—93. 19/9. [14/7.] Leipzig. OSTWALD's phys.-chem. Lab.) WAGNER.

Karl Arnold und **Konrad Wedemeyer**, *Über die Bestimmungsmethode des Stickstoffs nach E. Boyer.* Salpeter- und Gesamt-N werden nach dieser neuen Methode (**92**. I. 77) in Form von NH_3 durch Verbrennung der Substanz mit 50 Tln. eines Gemenges von 1 Tl. S, 2 Tln. Ca-Oxalat und 6 Tln. Natronkalk bestimmt. Bei Prüfung dieses Verf. zur Analyse von KNO_3, $NaNO_3$ und $AgNO_3$ erhielten Vff. stets viel zu niedrige und völlig unbrauchbare Werte. Auch Abänderungen der Mischungsverhältnisse führten ein besseres Resultat nicht herbei. Das BOYER'sche Verf. ist daher ebenso wie die RUFFLE'sche und TAMM-GUYARD'sche Methode zu gedachtem Zwecke unbrauchbar. (ZA. **31**. 388—89. Hannover. Chem. Lab. d. tierärztl. Hochschule.) HEFELMANN.

Karl Arnold und **Konrad Wedemeyer**, *Eine leicht ausführbare Stickstoffbestimmung in Nitraten.* Das folgende Verf. stellt eine Vereinfachung der früher von ARNOLD (ZA. **24**. 450) beschriebenen Methode dar. Die N-Bestimmung wird in Verbrennungsröhren von 10—12 mm lichtem Durchmesser und 45 cm Länge ausgeführt. Zum Auffangen des NH_3 dient $^1/_4$N.-HCl, zum Zurücktitrieren $^1/_4$N.-NH_3, als Indikator Fluoresceïn oder Lacmoïd, auf welche die Ggw. von H_2S einflußlos ist. Verbrennungsverss. mit wechselnden Gemengen von: 1. Natronkalk, Na-Formiat und Mg-Pulver; 2. von Na-Formiat und Natronkalk, sowie mit Natriumoxalat und Natronkalk; 3. von Natronkalk, Na-Formiat, $Na_2S_2O_3$ und Na-Oxalat ergaben mehr oder weniger zu niedrige Resultate bei der Analyse von KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$, Strychninnitrat und Nitrokörpern. Zutreffende Resultate wurden erst erhalten mit wechselnden Gemengen von Natronkalk, Na-Formiat u. krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat. Am günstigsten erwies sich ein Gemenge von gleichen Teilen Na-Formiat, Natronkalk und krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat mit 2 Teilen entwässertem Natriumthiosulfat. Die Verbrennungsröhren waren 45 cm lang und hinten auf 5 cm Länge mit einem Gemisch von 1 Teil Na-Formiat mit 9 Teilen Natronkalk beschickt, hierauf folgte die 25—28 cm lange Schicht des erwähnten Gemenges mit der zu unters. Substanz und dann wieder eine 10 cm lange Schicht von Natronkalk und Na-Formiat. Alle Mischungen sind grob gepulvert u. werden durch Aufklopfen der Röhre so eingefüllt, daß jede Kanalbildung vermieden wird. Das Gemenge von Natronkalk und Na-Formiat ist nach dem Glühen porös und füllt die Röhre vollkommen aus. — Die vorgelegte Schicht kann man ohne jede Vorsichtsmaßregel sehr rasch erhitzen, wenn die Gasentwickelung nicht zu stürmisch wird. Die Vorlage kühle man durch Einstellen in k. W. Nach beendeter Verbrennung erhitzt man die hinteren 5 cm, treibt durch den sich entwickelnden H den Rest des NH_3 aus und setzt das Erhitzen der ganzen Röhre so lange fort, bis kein Wassertropfen mehr übergeht. Die Verbrennung dauert 25—30 Minuten, ebenso lange aber das Austreiben des W. Das Destillat ist selten etwas milchig. — Beleganalysen von: Strychninnitrat, KNO_3, $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $(NH_4)NO_3$ und $AgNO_3$ weisen scharfe Resultate auf. — Nitroverbb. sowie Nitrite u. Nitrate des Pyridins und Chinolins ergaben nach diesem Verf. zu niedrige Werte. (ZA. **31**. 389—92. Hannover. Chem. Lab. d. tierärztl. Hochsch.) HEFELMANN.

Le Roy W. Mc. Cay, *Eine Methode, die Sulfarsensäure von der Sulfoxyarsensäure zu trennen.* Unter Sulfoxyarsensäure ist die Orthomonosulftrioxyarsensäure, H_3AsO_3S, zu verstehen. — Die Trennung der beiden Säuren gründet sich auf folgende Thatsachen: 1. Säuert man eine Lsg. von sulfarsensaurem Alkali mit H_2SO_4 oder mit HCl deutlich an, so wird das Salz momentan wie folgt zers.:

$$2Na_3AsS_4 + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 3H_2S + As_2O_5.$$

2. Säuert man eine sehr verd., stark abgekühlte Lsg. von sulfoxyarsensaurem Alkali mit verd. H_2SO_4 oder verd. HCl schwach an, so wird das Salz unter Abscheidung von Sulfoxyarsensäure zersetzt. Die eiskalte Lsg. bleibt stundenlang völlig klar und wird durch Spuren von H_2S nicht zers. — Zur Trennung beider Säuren benutzte Vf. BOUQUET und CLOËz's Kaliumsulfoxyarseniat, H_2KAsO_3S, u. Natriumsulfarseniat, $(2[Na_3AsS_4].15H_2O)$. — Ausführung: Die Salze wurden in 500 ccm eiskaltem W. gel., und die Lsg. wurde sodann mit verd. H_2SO_4 in kleinem Überschuß versetzt. Das Gefäß wurde in eine aus Eis, NaCl und W. hergestellte Kältemischung gesetzt und ein durch Baumwolle filtrierter stürmischer Luftstrom ca. 15 Minuten lang durch die Fl. gesaugt, um das freigewordene H_2S zu verjagen. Nach Abstellen des Luftstromes und Absitzen des As_2S_5 wurde die klare Fl. dekantiert, durch einen GOOCH'schen Tiegel unter Saugen mit der BUNSEN'schen Pumpe filtriert, der Nd. in den Tiegel gebracht und erst mit W. und dann mit A. gut ausgewaschen. Der Nd. wurde bei

105—110° C. getrocknet, mit CS_2 und darauf mit absolutem A. extrahiert, wieder getrocknet und gewogen. Das As_2S_5 kann von beigemengtem S auch durch Auswaschen mit viel h. A. befreit werden. — Das kalte, klare Filtrat, das kaum nach H_2S roch, wurde mit Cl behandelt, auf ein kleines Vol. eingedampft und in ein 200 ccm-Druckfläschchen gebracht. Das Fläschchen wurde mit frisch ausgekochtem W. gefüllt, die Lsg. mit einem raschen H_2S-Strom bis zur Bildung einer Opaleszenz behandelt, der Stöpsel fest hineingethan und das Ganze im sd. Wasserbad 1 Stunde lang erhitzt. As_2S_5 wurde alsdann abfiltriert, mit W. und absolutem A. völlig ausgewaschen und bei 120° bis zur Konstanz getrocknet. — Analytische Belege sehr befriedigend. (ZA. **31**. 372—75. [Mai.] Princeton. New-Jersey. U. S. A.) HEFELMANN.

Giovanni Mariani u. **Emilio Tasselli**, *Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten.* Nach der älteren Methode fällt man die Lsg. mit Ammoniak, macht essigsauer, filtriert, wäscht aus, l. den Nd. nochmals in HCl und wiederholt dieselbe Fällung. Ein wesentlicher Fehler dieses Verf. beruht darin, daſs durch das Auswaschen, namentlich mit sd., aber auch mit k. W. das gefällte Eisen- und Aluminiumphosphat in Phosphorsäure und unl. basisches Phosphat zers. wird. Um diesen Übelstand zu vermeiden, benutzen Vff. zum Auswaschen eine 10%ige Lsg. von neutralem Ammoniumphosphat. Auf diese Weise u. bei sonst vorsichtiger Arbeit erhält man ebensogute und vielleicht bessere Resultate, als nach der GLASER'schen Modifikation. (Staz. **23**. 31—37. Juli.) SACHSSE.

Ludwig Medicus, *Zur quantitativen Bestimmung des Bleies.* Behufs einer für die Technik bequemen, rasch durchführbaren Pb-Bestimmung im Bleiglanz soll dieser in HCl gelöst und das Blei als Bleioxydkali von anderen Metallen getrennt werden. Aus dieser alkal. Lsg. kann das Blei als PbO_2 abgeschieden werden, entweder durch Elektrolyse oder durch Br. Behufs ersterer fällt man das Pb in bekannter Weise als Oxalat, doch darf kein Chlormetall zugegen sein. Man fällt dann die kalische Lsg. durch 2 Stdn. langes Einleiten von CO_2, wäscht aus, l. in HNO_3 u. elektrolysiert. Behufs Fällung mit Brom erwärmt man die Lsg. gelinde und läſst einen Bromgasstrom über die Fl. treten. Die Filtration ist schwierig, am besten werden Nutschtiegel (GOOCH'sche) verwendet, und zwar unter Einlage von Asbestpapier unter- und oberhalb der Asbestschicht. Das Verd. beim Dekantieren geschieht zweckmäſsig allmählich, der Nd. wird bei 120° getrocknet. (B. **25**. 2490—92. 19/9. [1/8.] Würzburg. Technolog. Inst.) WAGNER.

V. Villavecchia und **G. Fabris**, *Über die Baudouin'sche Reaktion zur Erkennung des Sesamöls.* Zur Prüfung auf Sesamöl in anderen Ölen verfährt man nach BAUDOUIN wie folgt: In einem Probierglase, welches 10 ccm HCl von D. 1,18 enthält, bringt man 0,1 g Zucker zur Lsg., setzt 20 ccm des zu untersuchenden Öles hinzu und läſst dann die Mischung stehen, nachdem man vorher das Ganze durchgeschüttelt hat. Nach kurzer Zeit wird die sich abscheidende saure Fl. bei Ggw. von Sesamöl mehr oder weniger karminrot gefärbt. Reine Olivenöle liefern zumeist bei der BAUDOUIN'schen Rk. eine farblose wss. Fl., die sich höchstens nach einiger Zeit schwach gelb färbt; DOMERGUE und BURKER beobachteten indes bei tunesischen und algerischen, LALAND und TAMBON auch bei gewissen italienischen Olivenölen eine nach kurzer Zeit eintretende violettrote Färbung der wss. Fl., die zu Irrtümern Anlaſs geben kann. Vff. machten dieselbe Wahrnehmung bei notorisch reinen Olivenölen der Provinzen Bari, Brindisi, Lecce u. a. Eingehende Verss. über die BAUDOUIN'sche Rk. lehrten zunächst, daſs diese nur dann eintritt, wenn in der salzsauren Lsg. Lävulose oder Stoffe sich vorfinden, die durch die Wirkung der Fettsäuren diese Zuckerart zu liefern im stande sind. Der Nachweis von Sesamöl soll in aller Schärfe gelingen, wenn man die BAUDOUIN'sche Rk. nach folgender Vorschrift der Vff. ausführt:

Man bringt 0,1 g Zucker in ein Probierglas, setzt 10 ccm HCl von D. 1,19 zu und fügt nach der Lsg. des Zuckers 20 ccm des zu prüfenden Öles hinzu. Man schüttelt stark eine Minute und überläfst das Gemisch der Ruhe. Die wss. Fl. scheidet sich sogleich ab, wenn reines Olivenöl vorliegt, und färbt sich nicht in den folgenden 2 Minuten; die Farbe der etwas trüben, emulsionierten Ölschicht ist bei reinem Olivenöl grünlich oder gelblich, bei Ggw. der kleinsten Menge von Sesamöl aber nimmt die Ölschicht eine rötliche Färbung an. — Vff. legen also das Hauptgewicht auf die Färbung der Ölschicht bei der BAUDOUIN'schen Rk. und erwähnen, dafs reine Olivenöle von Bari bei der Rk. selbst nach 15 Minuten keine Färbung der Ölschicht erkennen liefsen, während die wss. Schicht bereits eine intensiv rote Farbe angenommen hatte. (ZAng. 1892. 509—10. Rom. Lab. Chim. Centr. delle Gabelle.) HEFELMANN.

H. Droop Richmond, *Die Destillation der Buttersäure.* Das Verhalten der Buttersäure bei der Dest. wurde schon von DUCLAUX untersucht. Derselbe fand, dafs bei der Dest. der Buttersäure mit W. die Menge der in einer gegebenen Zeit angesammelten Buttersäure durch eine logarithmische Formel ausgedrückt werden kann. Vf. ist nicht derselben Meinung. Wenn zwei Substanzen (z. B. Buttersäure und W.) zusammen destilliert werden, so ist die Menge des Dampfes von jeder derselben, die übergeht, eine Funktion des Druckes, der DD., der K. und der Menge jeder Substanz in der Lsg. oder der Konzentration. Da die ersten Punkte für zwei gegebene Fll. Konstanten sind, so folgt, dafs die Menge des übergehenden Dampfes der Menge in der Lsg. proportional sein mufs. Die Menge der nach einer gegebenen Zeit übergegangenen Fl. wird ausgedrückt durch das Integral $\frac{dy}{dx} = k + k_1 x_1$, welches gegeben wird durch einen Ausdruck von der Form $c + c_1 x + c_2 x^2$. Man darf ferner den Effekt der Abkühlung nicht vergessen, der der Menge der Substanz im Dampfe proportional ist und gegeben wird durch das Integral des zweiten Differentialquotienten, das sich auf den Ausdruck $c' + c'_1 x + c''_2 x^2 + c'_3 x^3$ zurückführen läfst. Die Menge der Buttersäure, die bei der Dest. übergeht, wird daher ausgedrückt durch die Gleichung:

$$y = (c - c') + (c_1 - c'_1)x + (c_2 - c'_2)x^2 + c'_3 x^3,$$

wo der Wert der Konstante $c - c'$ gleich Null wird, weil, wenn nichts destilliert ist, die Menge der übergegangenen Buttersäure ebenfalls Null ist. Vf. hat nun verschiedene Buttersäurelsgg. destilliert u. sehr übereinstimmende Resultate erhalten. Zum Schlusse wendet Vf. seine Resultate auf das REICHERT'sche Verfahren der Butteranalyse an. (Staz. **23**. 5—9. Juli.) SACHSSE.

Livio Sostegni, *Bestimmung der Intensität des Weinfarbstoffes und der freien Weinsäure.* In dem neunten Kongrefs der Direktoren der italienischen Versuchsstationen wurde als Vergleichsflüssigkeit zur Bestimmung der Intensität des Weinfarbstoffes eine Fuchsinlsg. in 10%igem A. mit 0,05 g Fuchsin pro Liter und die Anwendung des DUBOSQ'schen Kolorimeters empfohlen. Vf. hat nun eine Anzahl von Weinproben untersucht, u. zwar so, dafs er der Vergleichsflüssigkeit die Höhen von 3, 5, 10 u. 15 mm gab und dann das Mittel aus den Höhen 3, 5 u. 10 u. dann aus 5, 10 u. 15 zog. Die Beobachtungen zeigen, dafs die Resultate verschieden ausfallen, und dafs es daher wünschenswert ist, die Höhen der Vergleichssäulen festzustellen, um vergleichbare Resultate zu erhalten. Eine zweite Quelle des Irrtums kann in der Qualität des angewandten Fuchsins beruhen, das im Handel sehr verschiedenartig vorkommt.

Zur Bestimmung der freien Weinsäure benutzt man die Methode von NESSLER und BARTH und die von BERTHELOT u. FLEURIEU. Vf. bestätigt, dafs nach NESS-

LER und BARTH merkbare Fehler durch Fällung von saurem K-Malat entstehen können, während diese Fällung nach BERTHELOT-FLEURIEU nicht stattfindet. (Staz. **23**. 10—18. Juli.) SACHSSE.

Augusto Pezzi, *Pennetier's Verfahren zur Untersuchung der Butter auf Margarine.* Vf. glaubt, daſs die Methode zwar hinreichend empfindlich ist, um Margarine in Butter zu entdecken, kann aber nicht mit gleicher Sicherheit behaupten, daſs sie wegen der vielen Vorbehalte von groſser Anwendbarkeit ist. (Staz. **23**. 38—43. Juli.) SACHSSE.

R. Supino, *Bestimmung des Acetons im Harne.* Die Methode beruht auf der Umwandlung des Acetons in Jodoform durch eine Lsg. von Jod in Jodkalium:

$$CH_3.CO.CH_3 + 3J_2 + 4NaHO = CHJ_3 + CH_3.CO.NaO + 3NaJ + 3H_2O.$$

Man destilliert den Harn u. setzt zu dem ersten Teile des Destillats, in welchen alles Aceton übergeht, Natron- oder Kalilauge u. dann eine konz. Lsg. von Jodjodkalium hinzu, bis die Lsg. eine bleibende braunrote Färbung angenommen hat. Man setzt dann wieder Natron zu bis zur vollständigen Entfärbung der Fl. und schüttelt das Gemisch dann mit Ä., bis es klar geworden ist. Die von der wss. Fl. getrennte äther. Fl. wird zur Trockne eingedampft. Man l. nun den Rückstand, der das Jodoform enthält, in A., setzt überschüssige konz. Natronlauge hinzu und kocht, bis alles Jodoform nach der Gleichung:

$$CHJ_3 + 4NaHO = 3NaJ + CHO_2Na$$

umgewandelt ist. Man erwärmt dann weiter bis zum Verjagen des A., macht mit verd. Salpetersäure sauer und setzt ein bekanntes Volum Zehntelnormal-Silberlösung im Überschusse zu. Der Nd. wird filtriert und ausgewaschen, und im Filtrate bestimmt man das überschüssige Silber durch eine zehntelnormale Ferrocyankaliumlösung, wobei man einige Tropfen Ferrisulfat zusetzt, um die Endreaktion an der eintretenden permanenten blauen Färbung zu erkennen. Die Berechnung des Jodoforms aus diesen Resultaten und daraus des Acetons nach der obigen Gleichung, die Vf. an einem Beispiele ausführt, ist einfach und selbstverständlich. (Or. **15**. 217—21. Juli.) SACHSSE.

K. Portele, *Zur Erkennung von denaturiertem Sprit im Wein.* Als allgemeines Denaturierungsmittel für Spiritus gilt in Österreich ein Zusatz von 2 Teilen Holzgeist, $^1/_2$ Teil Pyridinbasen und 20 ccm einer Phenolphtaleïnlsg. (10 kg Phenolphtaleïn in 93 l 90—93 volumprozentigem A.) auf 100 l A. In rein schmeckenden Weifs- und Rotweinen ist die Erkennung geringer Zusätze von denaturiertem Branntwein nicht schwer: Wein mit 2% Zusatz wird geradezu ungenieſsbar, solcher mit 1% Zusatz schmeckt noch deutlich nach Pyridinbasen und Holzgeist, Wein mit $^1/_2$% Zusatz verrät sich durch einen unangenehmen Geschmack und selbst ein Zusatz von $^1/_4$% entgeht dem geübten Weinkoster nicht. Anders liegt die Sache bei den sog. Hausweinen Tirols, welche oft an und für sich schon einen abscheulichen Geschmack besitzen, der denjenigen nach denaturiertem A. verdeckt. Diese sog. Hausweine oder Haustrunke der bäuerlichen Bevölkerung werden in der Regel durch Aufgieſsen von W. auf bereits mehrmals durch Aufgieſsen von Zuckerwasser ausgenutzte Weintrester hergestellt. Diese Nachweine sind oft schon im Februar schimmelig, stichig, zickig und faulig und bilden gegen den Sommer hin völlig zers. und faule Brühen, die von Bakterien wimmeln. — Die Erkennung des nach der österreichischen Vorschrift denaturierten Sprits im Wein bewirkt Vf. durch den Nachweis des Phenolphtaleïns und der Pyridinbasen. Destilliert man 100 ccm Wein bis auf 10 ccm ab, so enthält das Destillat den gesamten Holzgeist und den gröfsten Teil der Pyridinbasen, während das Phenolphtaleïn im Rückstande verbleibt und durch Extraktion mit Ä.-PAe. ge-

wonnen Verdunsten der Ä.-PAe.-Lsg., Aufnahme des Rückstandes mit A. und Zersetzen von NaOH nachgewiesen werden kann. Deutliche Rotfärbung trat noch bei Ggw. von 2% denaturierten Sprits im Weine ein. — Destilliert man das Destillat des Weines neuerdings unter Zusatz von verd. H_2SO_4 ab, so geht aller Holzgeist in das Destillat über, kann aber durch die Prüfung von Cazeneuve u. Cotton mittels $KMnO_4$ weit weniger scharf nachgewiesen werden, als durch den Geschmack. — Dampft man die schwefelsaure Lsg. der Pyridinbasen auf dem Wasserbade noch weiter bis auf ein kleines Volum ein und übersättigt noch warm mit NaOH-Lsg., so entsteht selbst bei Gegenwart von noch weniger als $^1/_4$% denaturierten Sprits im Wein der charakteristische narkotische Geruch der Pyridinbasen. — (Über den Nachweis von denaturiertem Sprit liegt bereits eine Arbeit von O. Schweissinger, **90**. I. 841, vor. D. Ref.) (ZNH. **6**. 357—58. S. Michele i. Tirol. Landw. Vers.-Stat.) Hefelmann.

A. Stutzer, *Die Ermittlung der „löslichen" Bestandteile des Kakaos und der Nachweis eines Zusatzes von fixen Alkalien oder von Ammoniak.* Vf. hat die Frage einer kritischen Prüfung unterworfen, inwieweit es berechtigt ist, dafs die mit fixen Alkalien (K_2CO_3 oder Na_2CO_3) oder mit $(NH_4)HCO_3$ aufgeschlossenen Kakaos des Handels als „leicht lösliche" bezeichnet werden. — Die Verss. wurden wie folgt angestellt: 10 g Kakaopulver wurden mit 250 ccm sd. W. unter Umrühren übergossen und 10 Minuten mittels Rührwerkes durchgerührt. Die Mischung wurde in einen 500 ccm-Kolben gegossen und mit so viel k. W. versetzt, bis die Temperatur 37—40° (Blutwärme) betrug, und dann mit W. von 37—40° zur Marke aufgefüllt. Die Filtrate der Mischung wurden wiederum auf 37—40° gebracht u. bei dieser Temperatur abgemessen. — In der folgenden Tabelle sind Nr. 1—9 Kakaopulver bester Fabriken, die unter Zusatz fixer Alkalien arbeiten, Nr. 10 hat keinerlei Zugabe erhalten, und Nr. 11 ist mit Zusatz von $(NH_4)HCO_3$ verarbeitet. Nr. 5 ist ein holländisches, alle übrigen sind deutsche Fabrikate.

	Gesamte Mengen an					In sd. W. sind l.			Von 100 Tln. sind l.		
Nr.	Organ. Stoffen	W.	Asche	P_2O_5	Ammoniak-N	Organ. Stoffe	Asche	P_2O_5	Organ. Stoffe	Asche	P_2O_5
1	85,69	6,84	6,47	1,74	0,035	20,50	4,71	0,31	23,65	72	17
2	88,40	5,08	6,52	1,74	0,028	20,65	4,98	0,25	23,36	76	14
3	87,82	6,94	5,24	1,62	0,028	18,52	3,78	0,35	21,09	72	21
4	90,18	3,44	6,38	1,84	0,039	18,54	4,88	0,44	20,56	76	23
5	86,66	4,58	8,76	2,02	0,021	16,58	6,20	0,59	19,73	70	38
6	89,11	5,46	5,43	1,89	0,035	16,82	4,46	1,12	18,88	82	59
7	88,44	5,82	5,74	1,89	0,028	16,46	4,10	0,39	18,61	71	20
8	89,21	5,42	5,37	2,09	0,035	16,18	4,22	0,90	18,14	78	43
9	87,43	6,90	5,67	2,08	0,035	12,61	3,83	0,76	14,42	67	36
10	90,44	4,58	4,98	2,12	0,035	16,52	1,70	1,54	18,27	34	72
11	87,96	6,56	5,48	1,56	0,300	17,35	2,90	0,42	19,73	52	27

Der ohne jeden Zusatz hergestellte Kakao Nr. 10 besitzt mithin die gleiche Löslichkeit wie der unter Zugabe von viel fixem Alkali aufgeschlossene holländische Kakao Nr. 5. — In einer zweiten Versuchsreihe beantwortete Vf. die Fragen: welche Bestandteile enthalten die gel. Stoffe, wieviel Proteïn u. wieviel N-freie Stoffe?

Nr.	Fett	Fettfreie organ. Substanz.	Die Lsg. enthält:		Von 100 Tln. fettfreier org. Substanz sind gel.	Die gel. Stoffe enthalten:	
			Protein-N	Protein		Protein	N-freie Stoffe
1	24,18	62,51	1,60	10,00	32,79	16,00	16,79
2	31,21	57,16	1,46	9,12	36,11	15,94	20,17
3	29,38	58,44	1,30	8,12	31,69	13,89	17,80
4	27,72	62,46	1,52	9,50	29,68	15,21	14,47
5	29,26	57,40	1,05	6,56	28,89	11,49	17,40
6	26,86	62,25	1,37	8,56	27,02	13,75	13,27
7	31,84	56,60	1,15	7,18	29,08	12,68	16,40
8	29,34	58,87	1,21	7,56	27,48	12,84	14,64
9	31,00	56,43	0,93	5,81	22,35	10,29	12,16
10	30,38	60,06	1,15	7,18	25,51	11,95	15,56
11	26,62	61,34	1,29	8,06	28,28	13,14	15,14

Auch Tabelle II, daſs die Einw. der Alkalien auf die Löslichkeit des Kakaos überschätzt wird. — Auf Grund der vorliegenden u. früheren Unterss. Vfs. (**92**. I. 63) gelangt derselbe zu folgenden Schlufssätzen: 1. Der vollständig reine Kakao hat einen geringen Aschengehalt. Beim Übergieſsen der Asche mit Säure findet ein Aufbrausen nicht statt. Die wss. Lsg. des Kakaos enthält ca. ein Drittel der im Kakao vorhandenen Aschenbestandteile. Von der P_2O_5 waren mehr als zwei Drittel der gesamten Menge im wss. Extrakt enthalten. Der Gehalt an Ammoniak-N beträgt $< 0{,}10\%$. — 2. Durch Zusatz von $(NH_4)HCO_3$ bei der Fabrikation geht bei Unters. der Probe von der P_2O_5 ein erheblich geringerer Teil als bei reinem Kakao in die wss. Lsg. über. Das Verhältnis ist demnach zu Gunsten der unl. P_2O_5 verschoben. Die Menge des Ammoniak-N beträgt mehr als $0{,}25\%$. — 3. Zusatz von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 vermehrt die Asche im allgemeinen u. bewirkt nach Übergieſsen der Asche mit Säure ein starkes Aufbrausen. Durch W. werden die zugesetzten Alkalien extrahiert, und der Aschengehalt des Extraktes ist demnach höher als bei reinem Kakao. Die Löslichkeit der P_2O_5 hat meist erheblich abgenommen. Die Menge des Ammoniak-N ist ungefähr die gleiche wie bei völlig reinem Kakao. — Der Unterschied der Kakaopulver des Handels liegt demnach weit weniger begründet in der Art der Aufschlieſsung als vielmehr in der Beschaffenheit des Rohmaterials. — Zur *Bestimmung des Ammoniak-N* verfährt Vf. jetzt folgendermaſsen: 10 g Kakaopulver und hinreichende Mengen MgO werden im 750 ccm-Erlenmeyerkolben mit 200 ccm W. übergossen, die Mischung erhitzt u. 20 Minuten gekocht und das entweichende NH_3 in titrierter H_2SO_4 aufgefangen. — Zur *Bestimmung der lösl.* P_2O_5 ist nicht das wss. Extrakt der Asche, sondern das wss. Extrakt des Kakaos selbst zu benutzen. (ZAng. 1892. 510—13. Bonn.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

H. Schreib, *Zur Reinigung von Dampfkesselspeisewasser.* Verfasser kann sich mit der Ansicht von R. JONES, nach welcher NaOH, bezw. ein Gemisch von Na_2CO_3 und CaO, zur Erweichung von Kesselwasser vollig zu verwerfen sei, auf Grund zehnjähriger Betriebserfahrung nicht einverstanden erklären. Das Erhitzen des W. zur Fällung der Dicarbonate, wie es JONES vorschlägt, ist zwar an sich einwandsfrei, aber in der Praxis wegen der zu groſsen Wärmeverluste nicht gut durchzuführen. Man fehlt in der Praxis oft bei der Berechnung der Zusätze von Na_2CO_3

und NaOH und erhält deshalb ungünstige Resultate: Man rechnet nämlich auf 1 Mol. $Ca(HCO_3)_2$ stets 2 Mol. NaOH u. auf 1 Mol. $CaSO_4$ aufserdem 1 Mol. Na_2CO_3:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH + CaSO_4 + Na_2CO_3 = 2CaCO_3 + Na_2SO_4 + H_2O + Na_2CO_3.$$

Derselbe Zweck wird durch Zusatz von 2 Mol. NaOH allein erreicht:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH = CaCO_3 + H_2O + Na_2CO_3,$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Diese Gleichung entspricht natürlich nur der Erweichungs-Rk., wenn äquimolekulare Mengen $Ca(HCO_3)_2$ und $CaSO_4$ im W. gel. sind; überwiegt $CaSO_4$, so ist ein Zusatz von Na_2CO_3 nicht zu umgehen. Sind in einem W. relativ sehr viel Dicarbonate und nur Spuren Sulfate, so sind die Dicarbonate durch Kochen zu entfernen; sind umgekehrt sehr viel Sulfate und wenig Dicarbonate zu fällen, so hält Vf., falls das Erhitzen nicht durch sonst überflüssigen Dampf geschehen kann, Reinigung mit NaOH und Na_2CO_3 für richtig. Der geringe Überschufs an NaOH und Na_2CO_3 wirkt auf den Kessel nach Beobachtung Vfs. nicht schädlich ein, wenn eine Einw. des Luftsauerstoffs (die im Natronkessel der feuerlosen HONIGMANN'schen Lokomotive verderblich wird) ausgeschlossen ist. Vf. vermied stets einen gröfseren Überschufs an NaOH und fand im Kessel nicht immer freies NaOH, sondern meist nur Na_2CO_3 vor. Etwas $CaCO_3$ bleibt stets gelöst, trotz aller Zusätze, scheidet sich aber dann nur in papierdicken, leicht zu entfernenden Schichten ab. Das von JONES erwähnte LANGFURTH'sche Verf., das Kesselwasser abzublasen, sobald die Konzentration der $CaSO_4$-Abscheidung beginnt, ist zu teuer und würde eventuell das Zehnfache der Reinigung mit Chemikalien kosten. — Eine einzig beste Art der Reinigung giebt es, wie Vf. resumiert, nicht; lokale Verhältnisse sind stets mafsgebend. Prinzipiell ist das Entfernen der Dicarbonate durch Erhitzen und der Sulfate durch Na_2CO_3 richtiger, als die Erweichung durch NaOH, praktisch ist doch letzteres Verf. oft vorzuziehen. Eine Gefahr für den Kessel entsteht bei richtiger Anwendung von NaOH nicht. (ZAng. 1892. 514—17. Salzuflen.) HEFELMANN.

E. C. Hansen, *Krankheiten im Biere.* Vf. giebt einen geschichtlichen Überblick über die Entwickelung der Lehre von Krankheiten in gärenden Fll. (ZBr. 15. 309 bis 313. 19/8. 319—23. 26/8. 329—32. 2/9.) SACHSSE.

G. Arends, *Mitteilungen aus der Technologie des Holzessigs.* Der rohe Holzessig (syn. Holzsäure, Acetum pyroligneosum crudum) ist das Gemisch der vom Teer befreiten flüssigen Destillationsprodukte des Holzes. Dieses Rohprodukt findet in der Pharmazie kaum noch Anwendung, wird zum geringen Teile zur Konservierung von Holz, Fleisch, Tauen verbraucht, dient aber hauptsächlich als Ausgangsmaterial für die Darst. von Methylalkohol, Aceton und Essigsäure. Der aus dem Rohprodukt dargestellte *rektifizierte Holzessig* soll nach der Pharm. Germ. III. farblos oder gelblich und klar sein. Es kommt nicht selten vor, dafs sich vorher nur schwach gelblich gefärbter Holzessig nach 24 Stunden oder später trübt und dann beanstandet wird. Vf. führt diese Erscheinung auf die Gewinnung des Rohprodukts aus harz- und terpentinreichen Hölzern oder aus Rinden zurück, bei der mehr brenzölartige, trübende Produkte in den Holzessig übergehen und sich nicht so leicht abscheiden. Roher Holzessig mit 8—10% Essigsäure liefert bei der Rektifikation zumeist ein klares und farbloses Destillat, das sich, vielleicht wegen Verminderung des Essigsäuregehaltes auf 5—6%, indes trüben und erst nach längerer Zeit wieder klären kann. — Übersättigt man rohen Holzessig mit $Ca(OH)_2$ oder Na_2CO_3, so erhält man bei nachfolgender Dest. *rohen Holzgeist*, d. h. rohen Methylalkohol. Der Methylalkohol hat durch Verwendung als Branntweindenaturierungsmittel, ferner als Methylierungsmittel in der Teerfarbenindustrie und durch die Anwendung in der Celluloidfabrikation einen so gesteigerten Absatz gefunden, dafs man ihn auch aus anderen

Materialien, wie z. B. Melasseschlempe, zu gewinnen versucht hat. Eine französische Fabrik stellt täglich aus dem Destillationsprodukt der Schlempe neben 1600 kg $(NH_4)_2SO_4$ und 1800 kg rohem Trimethylamin 100 kg Methylalkohol dar. Neuerdings wird von der A.-G. Xylose aus der bei der Holzstofffabrikation erhaltenen Kochlauge durch trockene Dest. bei Ggw. von Holzkohle Methylalkohol, Aceton etc. gewonnen. — Zur Methylierung der Teerfarben verwendet man im Grofsen neben reinem CH_3OH vornehmlich: CH_3Cl, CH_3J, CH_3Br oder reines Trimethylamin. — Bei der Denaturierung des Branntweines benutzt man einen von öligen ungelösten Bestandteilen möglichst freien, im übrigen aber rohen Methylalkohol, der einer Anzahl amtlich gestellter Anforderungen entsprechen mufs. — Der *reine Methylalkohol* des Handels wird aus dem rohen Produkt durch mehrmalige Rektifikation in Kolonnenapparaten erhalten. Auch dieses Produkt ist nicht frei von Aceton, Aldehyd etc. Es dient anstatt des A. als Lösungsmittel der Lacke, ferner aber besonders zur Appretur, zum Kitten und Malen von Celluloidwaren, und zwar in der Regel gleichzeitig mit Aceton. — Das *Aceton*, Alkohol aceti, ist aus dem Arzneischatze verschwunden und wird jetzt vorwiegend für technische Zwecke benutzt. Es dient zum Lösen von Campher, Harzen, Fetten, Schiefsbaumwolle, Celluloid etc., ferner als Ersatz des A. in der Lack- und Firnisbereitung und in der Darst. von Chlf. und Jodoform. Man gewinnt es zumeist durch trockene Dest. von Ba-Acetat, Überführen in die $NaHSO_3$-Verb und Zers. dieser durch Na_2CO_3 gewonnen und schliefslich durch öftere Rektifikation über CaO gereinigt. — Zur Darst. der *Essigsäure* aus Holzessig sättigt man diesen entweder mit $Ca(OH)_2$ oder mit Na_2CO_3. Im ersten Falle erhält man nach Abscheidung des Teer u. des Methylalkohols Ca-Acetat, das entweder in der Färberei oder zur Darst. von Essigsäure und Acetaten verarbeitet wird. Sättigt man Holzessig hingegen mit Na_2CO_3, so gewinnt man durch Eindampfen rohes Na-Acetat, sogen. Rotsalz, das zur Darst. von Rotbeize (Al-Acetat), ferner von Essigsäure, Schweinfurter Grün etc. dient. Durch Sättigung von Holzessig mit Fe endlich erhält man holzsaures Eisen, sogen. Schwarzbeize, welche im grofsen Mafsstabe technisch verwertet wird. (PZtg. **37**. 544—45.) HEFELMANN.

A. Brochet, *Über die bei der Destillation des Boghead erhaltenen leichten Öle.* Vf. hat aus dem Bogheadteer folgende KW.-stoffe isoliert: *Amylene.* — 1. *Symmetrisches Methyläthyläthylen*, $CH_3.CH_2.CH{=}CH.CH_3$, K. 35—36°. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Propions., Essigs. u. Oxals. — 2. *Propyläthylen*, $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$, K. 39—40°. Oxydationsprodd.: Bernsteins., Ameisens., Butters. Giebt ein Dibromid vom K. 190—191°. Beide Amylene geben mit HJ dasselbe $CH_3.CHJ.C_3H_7$, K. 144 bis 145°. — 3. *Piperylen*, $CH_2{=}CH.CH_2CH{=}CH_2$, K. 41—42°. Die beiden letzteren KW.-stoffe sind am besten zu trennen durch Fraktionierung ihrer Bromide im luftverdünnten Raum. Von *Hexylenen* ist im Bogheadteer nur vorhanden das *Butyläthylen*, K. 67°. Dasselbe giebt mit HJ α- und β-Hexyljodid. Das Dichlorid hat D^{15}. 1,085, K. 172—174°, Dibromid D^{15}. 1,610. K. 98—99°. (BPar. [3.] **7**. 566—69. Lab. ETARD.) MUHLERT.

Hanns von Jüptner, *Wärmeverbrauch bei der Destillation der Steinkohlen.* Nach den von MAHLER angegebenen Daten (vgl. vorst. Referat) berechnet der Vf. aus der Zus. der bei der Dest. angewandten Steinkohle und der Vergasungsprodukte (Koks, Gas, Teer) und den direkt ermittelten Brennwerten dieser Stoffe die *Bildungswärmen.* Die der Steinkohle beträgt 420,6 Cal. für 1 kg, der daraus erhaltenen Produkte 158,3 Cal. Die *Vergasungswärme* beträgt also 262,3 Cal., wozu noch 20 Cal. für die äufsere Arbeit bei der Gasbildung und 158,3 Cal. für die bei der Bildung der Destillationsprodukte freiwerdende Wärme kommen. Die Vergasungswärme setzt sich zusammen aus der Bildungswärme der Kohle (Differenz zwischen der Verbrennungswärme des Brennstoffs und der Verbrennungswärme der Elementarbestand-

teile), der zur Leistung der äufseren Arbeit bei der Gasentwickelung aufgewendeten Wärme, der negativ genommenen Bildungswärme der bei der Vergasung entstehenden Produkte (einschliefslich Koks), die wie bei der Kohle berechnet wird, und der Erwärmung der Kohle auf die Zersetzungstemperatur nötigen Wärmemenge (vgl. JÜPTNER **87**. 1452). Der Nutzeffekt des für die Vergasung verbrauchten Koks beträgt 19,11%, wenn die zur Erwärmung der Steinkohle auf 800° angewandte Wärme mit berechnet wird, und 25,35% bei Einrechnung dieser Wärmemenge. (Ö. **40**. 436 bis 437. 3/9.) BODLÄNDER.

E. Přiwoznik, *Über die Bildung von Schwefelsäure aus Leuchtgas.* Zu LIEBEN's Abhandl. (**92**. II. 105) bemerkt Vf., dafs er schon seit 1874 (**74**. 679) Mitteilungen über die Bildung von Sulfaten bei Gasflammen gemacht hat. Schwefelwasserstoff ist im Leuchtgas meist nicht enthalten, wohl aber CS_2, der nach:

$$2FeS_2 + C = 2FeS + CS_2$$

aus Pyrit entsteht. Ob die H_2SO_4 direkt als Ammonsalz entweicht oder erst NH_3 aus der Luft aufnimmt, bleibt nachzuweisen. Für die Entstehung von SO_3 statt SO_2 dürfte die Beobachtung THAN's über die Bildung von Ozon in der Umgebung der Bunsenflammen eine Erklärung geben. Läfst man die Leuchtgasflammen unter einer mit Wasser gefüllten Pt-Schale brennen, so dafs die Spitze der Flamme die Schale berührt, so findet man nach 1½ bis 2 Stdn. in der Mitte einen irisierenden Fleck, darum eine Zone von $(NH_4)_2SO_4$, entsprechend dem Kern der Flamme, dann eine Schwefelsäurezone, entsprechend dem heifsesten Teil der Flamme, und schliefslich noch eine Zone von $(NH_4)_2SO_4$, mehrere cm breit mit 6 cm innerem Radius, an von der Flamme nicht berührter Stelle. Dafs NH_3 im Leuchtgas enthalten ist, kann man durch Bespülung eines mit HCl benetzten Schälchens mit Leuchtgas sehen. Es treten Nebel auf, und die Lsg. giebt mit NESSLER's Reagens einen Nd. (B. **25**. 2200 bis 2205. 25/7. [6/7.] Wien.) WAGNER.

Heinrich Trillich, *Über Mischgas.* In seinem Aufsatz über Mischgas (**92**. I. 252) hat F. FISCHER zur Verminderung des Wärmeverlustes vorgeschlagen den Deckel des Generators nicht mit W. zu bedecken. Der Vf. hat aber die Beobachtung gemacht, dafs ohne Wasserkühlung die Deckel sehr leiden und Sprünge bekommen, durch die Gas verloren geht, und dafs ferner der auf den Deckeln liegende Kohlenstaub der trocknen Dest. unterliegt, wodurch hustenreizende Dämpfe erzeugt werden. Der Vf. hat deshalb Deckel mit Wasserspülung anfertigen lassen, die sich sehr gut bewähren; der Wärmeverlust wird durch die geringeren Reparaturen und die Verhinderung des Gasverlustes eingebracht. Für den Schutz der Gesundheit der Arbeiter ist die Wasserspülung der Generatorendeckel durchaus erforderlich. (ZAng. 1892. 455. 1/8.) BODLÄNDER.

Vivian B. Lewes, *Die Darstellung von Ölgas aus russischem Petroleum.* Wegen der zunehmenden Verteuerung der Cannelkohle gewinnt für die engliche Gasindustrie die Benutzung des aus russischen Petroleum hergestellten Ölgases als Carburierungsmittel für Kohlen- und Wassergas eine immer gröfsere Bedeutung, und der Vf. hat aus diesem Grunde den Gang der Vergasung des Öles bei wechselnden Bedingungen genauer untersucht. Angewandt wurde für die Verss. ein als „russisches Destillatöl" bezeichnetes Produkt, welches durch einmalige Raffination aus russischem Petroleum bereitet wurde. Die Unters. des erhaltenen Gases erfolgte nach der vom Vf. (**91**. II. 285) angegebenen Methode. Für die Ermittlung des Einflusses der Destillationstemperatur auf die Menge und Beschaffenheit von Gas und Teer wurden vier Verss. bei 500°, 700°, 900° und 1000° C. angestellt. Die Menge des Gases nahm mit der Temperatur zu, bis auf 84 Kubikfufs auf die Gallone Öl; die Leuchtkraft war bei der Dest. bei 900° am gröfsten, und auch die von einer Gallone Öl gelieferten Normal-

kerzen Leuchtkraft waren am höchsten —822,2, bei einer Destillationstemperatur von 900°. Die Menge der ungesättigten KW-stoffe sank bei steigender Destillationstemperatur, die der gesättigten KW-stoffe und des Acetylens stieg. Der Wasserstoff betrug bei 500°, 700°, 900° und 1000°, resp. 13,58, 6,26, 11,86 und 21,54%. Besondere Verss. wurden über den Einfluſs der Retortenweite auf die Dest. des Öles angestellt, aus welchen sich ergiebt, daſs eine gröſsere Retortenweite günstig wirkt. Die Maximalleuchtkraft aus einer Gallone Öl betrug 972 Kerzen.

Verss. mit Erhitzung reiner KW-stoffe, über die der Vf. später berichten wird, führten ihn zu der Annahme, daſs das *Benzol* sich bei der Dest. des russischen Petroleums aus mehreren Quellen bildet, nämlich durch Polymerisation von Acetylen, durch Spaltung höherer Paraffine in Benzol und Wasserstoff, und durch Spaltung der höheren Pseudoolefine, aus denen das russische Öl besteht, in Benzol u. Paraffin, in ähnlicher Weise wie das Äthylen in Acetylen und Methan zerfällt. Aus der Unters. des Destillationsproduktes bei 500° ergiebt sich, daſs zuerst gesättigte und ungesättigte KW-stoffe in angenähert gleich groſsen Mengen entstehen, und daſs bei höherer Temperatur die Paraffine zunehmen, weil die ungesättigten KW-stoffe Paraffine abspalten, und auch die höheren KW-stoffe Methan bilden. Bei der fraktionierten Dest. des *Teers* zeigte sich, daſs bei bestimmten Temperaturen weit gröſsere Mengen übergingen als bei anderen; danach besteht der Teer hauptsächlich aus Hexan, Hexylen, Heptan, Heptylen, Nonan und Bzl. — Die Ausbeute an Normalkerzen bei Dest. des Öles erfährt eine Steigerung, wenn man es nicht für sich vergast, sondern zusammen mit Wassergas, was in Beckton in groſsem Maſsstabe geschieht. Es werden statt 972 Normalkerzen 1200 aus einer Gallone Öl als Maximalwert erhalten. (JSI. **11**. 584—90. London. Section. [13/6.*].) BODLÄNDER.

Walter Hempel, *Über die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien im Kalorimeter.* Vor drei Jahren hatte Vf. in seinen gasanalytischen Methoden unter Zugrundelegung der BERTHELOT'schen Verbrennung in der Bombe eine neue kalorimetrische Methode veröffentlicht, die Vf. jetzt durch Anwendung von Druck u. von eisernen Gefäſsen so vereinfacht hat, daſs die kalorimetrische Bestimmung selbst noch nicht $^1/_4$ Stunde, die Heizwertbestimmung mit allen Vorbereitungen nur eine Stunde in Anspruch nimmt. Die Verss. ergaben, daſs unter einem Druck von 12 kg/qcm in einem Apparat von 250 ccm Inhalt 1 g Kohle in einer O-Atmosphäre vollständig verbrannt werden kann, während bei gewöhnlichem Druck Teer- und Rufsbildung nicht zu vermeiden ist. — Man preſst eine gute Durchschnittsprobe der Kohle mittels einer starken Tablettenpresse, die Vf. in der Quelle eingehend erläutert, in die Form eines hohlen Kohlencylinders, in dessen Mitte ein an zwei Stellen herausragender Pt-Draht steckt. Von diesem Cylinder werden durch vorsichtiges Reiben alle nur lose anhängenden Teilchen entfernt und so viel abgeschnitten, daſs er ca 1 g wiegt. — Die Verbrennung erfolgt in einem eisernen Autoklaven. Dieser besteht aus einer eisernen Röhre, in welche ein 10 mm starker Boden und ein 30 mm starker Deckel eingeschraubt und hart eingelötet sind. Das Gefäſs faſst ca. 250 ccm und muſs auf 50 Atm. Druck geprüft sein. Als Verschluſs dient ein Kopfstück, das ein Schraubenventil trägt u. zum Aufschrauben auf eine Flantsche hergerichtet ist. In das Kopfstück sind, einer davon isoliert, Stifte für elektrische Ströme eingesetzt, in die 0,8 mm starke Pt-Dräthe eingeschraubt u. eingelötet sind, die am unteren Ende (in der Bombe) ein aus feuerfestem Thon hergestelltes Näpfchen zur Aufnahme des hohlen Kohlencylinders tragen. Die Isolierung des einen Stiftes ist durch dünnwandigen Gummischlauch bewirkt, der durch geeignete Vorrichtungen vor dem Verbrennen bewahrt wird. Mit den Poldrähten wird der Kohlencylinder durch die freien Enden seiner Pt-Drähte leitend verbunden. — Nachdem nun das Kopfstück fest eingesetzt ist, füllt man den Apparat mit O aus fl. O von THEODOR ELKAN in Berlin, der nur

0,2% CO_2 und 4—5% N enthält. Zwischen den O-Behälter und den Autoklaven ist ein Manometer eingeschaltet. Ist der Druck auf 6 Atm. gestiegen, so schliefst man die O-Zufuhr ab, läfst den O aus dem Autoklaven, wodurch fast aller N ausgetrieben wird, und läfst dann so viel O in den Autoklaven strömen, bis der Druck 12 Atm. erreicht. Hierauf schliefst man die Ventile und stellt den Autoklaven in ein Kalorimetergefäfs ein. Nach erfolgtem Temperaturausgleich verbindet man die Poldrähte mit einer Tauchbatterie und entzündet die Kohle. — Die Wärmekapazität des ganzen Apparates ermittelt man durch Verbrennen von Zucker von bekannter Verbrennungswärme, dessen Menge man so bemifst, dafs ca. die gleiche Wärmemenge erzeugt wird, die 1 g mittlere Steinkohle entwickelt. — Bei der Verbrennung bildet sich infolge des S-Gehaltes der Kohlen stets etwas SO_2 u. H_2SO_4; dennoch konnten eiserne, innen oxydierte Apparate verwendet werden, da die durch die Säuren entw. Wärmemenge nicht mefsbar war. Eine Umrechnung der im Autoklaven gefundenen Werte auf die Verbrennung im nicht geschlossenen Raume, also für konstanten Druck, ist für die gewöhnliche H-haltige Kohle zu vernachlässigen, nicht aber für H-reiche Stoffe. — Resultate:

Kalorimetrisch gefundener Heizwert . .	6958	6958	7471	7471	7540	5619
Aus der Elementaranalyse ber. Heizwert	7019	7016	7351	7345	7613	5981

Übereinstimmung auf 1—2% zwischen kalorimetrischer Bestimmung u. Berechnung aus der Elementaranalyse wird nach Erfahrung Vfs. nur von einem sehr geübten Analytiker gefunden. (ZAng. 1892. 389—93.) HEFELMANN.

Ferd. Fischer, *Zur Beurteilung der Feuerungen.* (Forts. v. **92**. II. 8.) Vf. behandelt die Frage der *Brennwertbestimmung* und polemisiert gegen die Arbeiten der Münchener Heizversuchsstation und die neueren Arbeiten BUNTE's (**92**.I. 606). Die Verss. der Münchener Station liefern bei ein und demselben Material so weit differierende Werte, dafs eine Mittelwertbestimmung dem Vf. als völlig unzulässig erscheint. Die bisher vorliegenden Bestimmungen mit der BERTHELOT'schen Bombe erbringen nach Ansicht Vfs. den Beweis, dafs die DULONG'sche Formel zu falschen Ergebnissen führen kann. Vf. gesteht jedoch zu, dafs die DULONG'sche Formel für manche technische Zwecke ausreicht. Bei MAHLER beträgt die Differenz zwischen den Zahlen nach DULONG und den gefundenen —1,6 bis +1,5%, bei SCHEURER-KESTNER von —6,4 bis +4,9%, bei OTTO und HEMPEL von —6,5 bis +1,7%. SCHEURER-KESTNER fand in einem Falle noch 0,6% mehr als die Summe der Verbrennungswärmen von C und H, MAHLER nur in zwei Proben fast so viel, und OTTO und HEMPEL immer, einmal sogar erheblich, weniger. Die Kohlen bestehen vermutlich aus sehr verschiedenen Stoffen, deren einer Teil unter Wärmebindung (z. B. auch Naphtalin), deren anderer Teil unter Wärmeabgabe entstanden ist. Aufschlufs erwartet Vf. nur durch vergleichende Brennwertbestimmungen in Verb. mit Elementaranalysen, Destillationsproben etc. Schliefslich verweist Vf. noch darauf, dafs der Urstoff der Kohle, die Cellusose, nach STOHMANN und LANGBEIN einen gröfseren Brennwert besitzt, als sich nach DULONG berechnet, nämlich 678 Cal. statt 583,2 Cal. (Forts. folgt.) (ZAng. 1892. 490—92. Göttingen.) HEFELMANN.

Hanns von Jüptner, *Die praktische Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen.* Der Vf. giebt eine Beschreibung der von MAHLER für die Bedürfnisse der Praxis konstruierten kalorimetrischen Bombe (**92**. I. 113) und einen Auszug aus der von MAHLER aufgestellten Wärmebilanz für die Dest. der Steinkohle von Commentry (**92**. I. 252). (Ö. **40**. 434—26. 3/9.) BODLÄNDER.

George E. Davis, *Prüfung der Leuchtkraft von Kohlengas.* Der Verf. hat ein neues *Photometer* konstruiert, welches der von EVANS angegebenen Modifikation des BUNSEN'schen Photometers ähnlich ist und sich hauptsächlich dadurch von diesem

unterscheidet, daſs es in Fuſs und Zoll statt in Kerzen eingeteilt und mit einem Gasometer versehen ist, welcher $^1/_{100}$ Kubikfuſs abzulesen gestattet. Als Vergleichslichtquelle kann entweder ein Paar Normalkerzen verwandt werden oder zweckmäſsiger eine besonders hergestellte Kerze von 10 Normalkerzen Lichtstärke. Die photometrische Untersuchung des Leuchtgases von SALFORD ergab, daſs die Lichtstärke des in einiger Entfernung vom Gaswerke der Leitung entnommenen Gases geringer ist, als die Prüfung auf dem Gaswerke ergiebt. Der Verf. glaubt nicht, daſs dies auf Ablagerung von KW-stoffen zurückzuführen sei, sondern auf Beimengung von Stickstoff und Sauerstoff, und hält es für richtiger, das Gas nicht auf dem Werke, sondern an einer davon entfernten Stelle des Rohrnetzes photometrisch zu prüfen. (JSI. **11**. 412—15; Manchester Sektion. [6/5.*].) BODLÄNDER.

Rud. Otte, *Über die Nichtexistenz der sogenannten Emmenssäure.* S. H. EMMENS hat auf die Herstellung einer als Emmenssäure bezeichneten Verb. ein Patent genommen (**90**. I. 503), nach welchem die Säure durch Einw. von HNO_3, D. 1,52, auf Pikrinsäure erhalten werden soll. Der Vf. erhielt bei Einw. von von HNO_3 auf Prikrinsäure unter reichlicher Gasentwickelung allerdings einen lufttrocken bei 116—118° schm. Körper; derselbe giebt aber an W. immer viel HNO_3 ab und erwies sich nach dem Trocknen bei 70—80° oder Umkrystallisieren als unveränderte Pikrinsäure. Das rohe Prod. der Einw. HNO_3 auf Pikrinsäure enthält aufser der letzteren noch Oxalsäure, und auf deren Ggw. ist die Abweichung in der Zus. des von EMMENS erhaltenen Körpers von der Pikrinsäure zurückzuführen. Die „Emmenssäure" ist also aus der Reihe der chemischen Individuen zu streichen. (ChZ. **16**. 1274. Stuttgart. 2/9.) BODL.

Karl Amthor u. **Julius Zink**, *Analysen von Pferdefett.* Die Unters. des Fettes von verschiedenen Körperteilen des Pferdes ergab nachstehende Resultate:

	Pferdefett.			
	Nieren.	Kamm.	Speck.	Fuſs.
Konsistenz.	Salbenartig. Weich.	Wie ziemlich feste frische Butter.	Fast butterartig.	Halbflüssig.
Farbe.	Goldgelb.	Tief orange.	Goldgelb.	Hellgelb.
D^{15}.	0,9320	0,9330	0,9319	0,9270
F.	39°	34—35°	36—37°	—
E.	22°	30°	20°	—
F. der Fettsäuren . . .	36—37°	41—42°	39—40,5°	—
E. der Fettsäuren . . .	30—30,5°	32—33°	31—32,5°	—
HEHNER'sche Zahl . .	95,47	95,42	94,78	—
REICHERT'sche Zahl . .	0,33	0,22	0,38	—
Verseifungszahl	198,7	199,5	197.8	—
Säurezahl (mg KHO) . .	1,73	2,44	1,84	—
Acetylzahl	6,64	13,74	11,62	—
Jodzahl	81,09	74,84	81,60	90,30
Jodzahl der Fettsäuren .	83,88	74,41	83,37	—

F. wurde im Kapillarrohr bestimmt. — Mit der Zeit werden die Pferdefette flüssiger u. setzen einen krystallin. Absatz ab; auch werden sie mit dem Alter fast farblos. (ZAng. **31**. 382—83. Strafsburg i. E.) HEFELMANN.

D. Holde, *Fortschritte auf dem Gebiete der Fette, Öle, Seifen- und Naphtaindustrie.* Der Vf. bespricht die Unterss. des letzten Jahres über die Eigenschaften

und die Natur der animalischen und vegetabilischen Fette und Öle, über die analytischen Methoden zur Unters. desselben und über industrielle Neuerungen in ihrer Verarbeitung. Ferner werden die Abhandlungen über die Entstehung und Zus. des Erdöls, über die Prüfung desselben und über industrielle Fortschritte in deren Verarbeitung angeführt. Endlich werden die über Zus. und Herstellungsweise der äth. Öle, sowie über deren Unters. auf Reinheit ausgeführten Arbeiten einer Besprechung unterzogen. (ChZ. **16**. 1049—56. 23/7.) BODLÄNDER.

Holde, *Über die Veränderung von Schmierölen und ihren Verfälschungsmitteln beim Lagern.* Die Unterss. wurden in der Weise ausgeführt, daſs die Öle teils in verschlossenen oder nur ganz vorübergehend geöffneten Flaschen, teils unter genügendem Luftzutritt in bedeckten Porzellanschalen längere Zeit stehen blieben und ihr Flüssigkeitsgrad, D., Säuregehalt, bei fetten Ölen auch Jod- und Verseifungszahl von Zeit zu Zeit festgestellt wurden. Zu Verss. dienten zunächst: Mohnöl, ein Gemisch von Rüböl und Bauмöl, ein Harzöl, je ein amerikanisches, deutsches und russisches Mineralöl, ferner ein leicht flüssiges Braunkohlen- und Steinkohlenteeröl. Es ergab sich, daſs die Harzöle und alle fetten Öle eine durchgreifende Veränderung ihrer wichtigsten physikalischen u. chemischen Eigenschaften erlitten hatten, während, wie vorauszusehen war, die Mineralöle entweder nur wenig oder gar nicht durch 7—8 Monate oder 1—2 Jahre langes Stehen verändert worden waren. Vf. bestätigte fernerhin auch die vielfach gemachten Beobachtungen, daſs Jodzahl, Verseifungszahl, D. und Flüssigkeitsgrad der fetten Öle beim Stehen derart verändert werden, daſs die Grenzzahlen für jedes Öl, z. B. Leinöl, Baumöl, eine Korrektur erfahren müssen. (MTBerl. **10**. 85—90.) HEFELMANN.

Raves, *Mineralkautschuk.* Bei der Reinigung des Erdöles mit Schwefelsäure hinterbleiben teerartige Rückstände, welche dazu benutzt werden, um einen Mineralkautschuk herzustellen. Der saure Teer wird mit einer gröſseren als zur Sättigung nötigen Menge Eisenfeilspäne zusammengeknetet und einige Zeit stehen gelassen, um sämtliche Schwefelsäure zu binden. Alsdann wird das entstandene Eisensulfat mit kochendem Wasser ausgelaugt, während die schwarze Teermasse auf der Flüssigkeit schwimmt. Nach sorgfältigem Auswaschen zeigt dieselbe alle Eigenschaften eines gut gereinigten weichen Bitumens. Da die Masse für manche Zwecke zu weich ist, so wird sie durch Erhitzen in geeigneten Vorrichtungen verdickt. Die dabei entstehenden KW.-stoffe können als Naphta Verwendung finden. Die verdickte Masse, Mineralkautschuk, ist so elastisch und zäh wie Gummi. Zwei Teile des Teers liefern etwa einen Teil des gereinigten Bitumens. Erhitzt man dasselbe noch weiter, so entweichen groſse Mengen flüchtiger Bestandteile, und etwa $^6/_{10}$ vom Gewichte des weichen Bitumens bleiben als eine in Naphta lösliche Masse zurück. Dieselbe ist fast so hart und zäh wie Ebonit, bildet einen guten Nichtleiter für Elektrizität und wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Die Masse kann daher in der Elektrotechnik für manche Zwecke gute Dienste leisten. In heiſsem Zustande ist die M. geeignet zum Ausfüllen von Formen und kann ferner als Ersatz von Papiermaché dienen. Mit 40% Sägespänen und etwas Kalk gemischt, erhitzt und in Formen gepreſst, liefert es ein gutes Brennmaterial. In Erdöl und Naphta l. es sich leicht und bildet einen zähen schwarzen Lack, der wasserdicht ist und an Metallen festhaftet.

Der trockenen Destillation unterworfen, liefert er etwa 50% metallisch aussehende Kohle, die hart und rein die Elektrizität gut leitet und daher für elektrotechnische Zwecke Verwendung finden könnte. (Gummizeitung; BJGw. 1891. 542.) ARENDT.

Balata ist der verdickte, kautschukartige Milchsaft des in Guyana vorkommenden Bullet-tree (Sternapfelbaum). Der bis 40 m hohe Baum findet sich auſserdem noch in den Wäldern von Jamaika, Trinidad und Venezuela. Die ungefähr 12 mm

dicke Rinde zeigt tiefe, parallel verlaufende Risse, je 25 mm von einander entfernt. das rötlich gefärbte Holz ist hart und dicht und findet vielfache Verwendung. — Durch Einschnitte erhält man einen rötlichweifsen bis braunroten Milchsaft, der eingedickt eine bei 49° knetbare und bei 149° schmelzbare, in Benzin und Schwefelkohlenstoff l. M., Balata, liefert. Dieselbe ist der Guttapercha ähnlich, übertrifft aber diese infolge ihrer physikalischen Eigenschaften. Sie besitzt eine gröfsere Elastizität, ist bei gewöhnlicher Temperatur weniger weich, in der Kälte dagegen wieder weniger hart als Guttapercha. Während letztere unter dem Einflusse von Licht und Luft in eine bröcklige Masse zerfällt, erleidet Balata erst nach längerer Zeit eine nachteilige Veränderung. Daher steht auch Balata höher im Preise. Derselbe beträgt für das rohe Produkt die Gallone (4,54 l) 4 M und 1 M für das englische Pfund (453 g) gereinigter und getrockneter Ware. (Deutsche Färberzeitung **27**. 462; D. **285**. 167.) ARENDT.

R. Ruhsam, *Beiträge zur Kenntnis des Degras.* In Frankreich bereitet man Degras wie folgt: Die zur Gerbung vorbereiteten Häute werden mit Thran bestrichen, gewalkt und dann in Haufen gelegt und diese Operation so oft wiederholt, bis die Blöfse völlig mit Öl gesättigt ist. Den gröfsten Teil des Thranes preſst man nach Eintauchen der Häute in lauwarmes W. aus und bringt die erhaltene Fettemulsion als Moëllon in den Handel. Moëllon ist ein durch den Sämischgerbprozefs umgewandelter, d. h. vermutlich oxydierter Thran. Der von JEAN zuerst beobachtete schwarze harzartige, die leichte Emulsion des Degras bedingende Körper wird von SIMAND Degrasbildner genannt und kommt in reinem Degras von 20% W. in einer Menge von mindestens 12% vor. — Vf. versuchte, die üblichen Verff. der Fettanalyse auf das Degras anzuwenden. Das W. in den Degras bestimmte Vf. durch direktes Erhitzen von 2—3 g im Pt-Tiegel, bis ein brenzlicher Geruch auftrat. Die J-Zahl wurde sowohl für das wasserhaltige Fett wie auch für die freien unl. Fettsäuren und die acetylierten Fettsäuren ermittelt. Aus dem Degras schied Vf. die freien unl. Fettsäuren durch 2stündiges Erwärmen von 2 Teilen Fett mit 8 Vol. A. und 1 Teil KOH in 4 Teilen W. unter Zers. der verd. Seife mit 1 : 10 verd. H_2SO_4 ab. Nach dem Waschen der Fettsäuren mit sd. W. wurden dieselben durch PAe. von den Degrasbildner getrennt und aus der filtrierten PAe.-Lsg. durch Verdunsten erhalten. — Die Jodzahlen reinen Moëllons sind nahezu gleich denen reinen Thrans, die Verseifungszahl (163,8) dagegen niedriger als die des Thrans (186). Bei französischem Kunstdegras ergab sich im Mittel die Jodzahl für das wasserfreie Degras zu 78,5, für die freien unl. Fettsäuren zu 77,6 und für die acetylierten Fettsäuren zu 77,7. Die Jodzahlen variierten für verschiedene Proben von 50—100. Die Säurezahl des wasserfreien Degras lag im Mittel bei 50,4, die Verseifungszahl bei 121,2 und die Ätherzahl bei 70,8. Die Erklärung für diese niedrigen Zahlen liegt in der Verfälschung der Handelsprodukte durch Mineralöle begründet. Bei den aus den Degrasproben abgeschiedenen Fettsäuren ergaben sich dagegen die „konstanten" Zahlen:

Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl
160,3	195,5	35,2

Dafs Säurezahl und Verseifungszahl nicht mit einander übereinstimmen, erklärt sich aus der Ggw. laktonartiger Anhydride. — Die Acetylsäurezahl der zehn Proben fand Vf. zu 165,4, die Acetylverseifungszahl zu 236,0 und die Acetylzahl zu 70,6. Acetylsäurezahl und konstante Säurezahl sind ziemlich gleich, die Acetylverseifungszahl ist dagegen wesentlich höher als die Verseifungszahl der nicht acetylierten Fettsäuren. Zieht man den Wert der „konstanten" Ätherzahl von der Acetylzahl ab, so bekommt man annähernd den KOH-Verbrauch für die Oxyfettsäuren. Ähnlich läfst sich die eigentliche Acetylzahl annäherungsweise aus der Differenz der Acetylverseifungszahl und der konstanten Verseifungszahl berechnen. Eine scharfe Über-

einstimmung von Vers. und Theorie weisen die Beleganalysen Vfs. freilich nicht auf. — Der Gehalt der zehn Kunstdegrasproben an Degrasbildnern schwankte von 1,33 bis 17,03% und betrug bei der Mehrzahl etwa 5%. Die Jodzahl der Gesamtoxyfettsäuren lag bei 78,8, die des in Ä. l. Teils bei 81,1 und die des in Ä. Unl. bei 69,5. Da nach FAHRION 68% des Degrasbildners in Ä. l. sind, so würde auf 68 Teile der in Ä. l. Oxyfettsäuren die Jodzahl 55,6 und auf 32 Teile der unl. Oxyfettsäuren die Jodzahl 22,2 entfallen. Die Jodzahl der Gesamtoxyfettsäuren berechnete sich alsdann auf 77,8 (gefunden 78,8). Der acetylierte Degrasbildner zeigte die Jodzahl 76,6. (D. **285**. 233—37. [Juni.] Freiberg.) HEFELMANN.

Patente.

T. C. J. Thomas, London, *Verbesserungen in der Glasfabrikation.* Es wird erhitzter Sauerstoff oder erhitzte atmosphärische Luft durch die geschmolzene Glasmasse gepreſst, um Unreinigkeiten aus derselben zu entfernen. (EP. 7988. 9/5. 91.; JSI. **11**. 605.) BODL.

R. W. White, Camberwell, Surrey, *Verbesserungen in der Fabrikation von Bleiweiſs.* Um solchem Bleiweiſs, welches nicht genügende Deckkraft hat, was bei den durch Fällung dargestellten Präparaten gewöhnlich der Fall ist, gute Deckkraft zu erteilen, suspendiert man es in einer verd. Lsg. von Bleizucker u. läſst das Gemisch bei möglichst hoher Temperatur und Luftzutritt mehrfach über Bleiplatten flieſsen. (EP. 6683. 18/4. 91.; JSI. **11**. 620.) BODL.

J. H. Noad, East Ham, Essex, *Fabrikation von Bleiweiſs.* Ammoniumacetat wird unter Benutzung von Blei als Anode, Kohle oder einem anderen beliebigen Metall als Kathode unter Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert. An der Anode bildet sich Bleiacetat, an der Kathode Ammoniak; leitet man durch die beiden mit einander vermischten Fll. CO_2, so fällt Bleiweiſs aus, und Ammoniumacetat wird regeneriert. (EP. 3832. 3/3. 91.; JSI. **11**. 538.) BODL.

A. T. Hall, Hull, *Behandlung von Abfalllaugen aus metallurgischen Prozessen zur Gewinnung von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Zink.* Man fällt aus den Abfalllaugen der Kupferextraktion, welche Zink und Eisen als Chloride enthalten, die Hauptmenge des Eisens durch Kalk aus und den Rest des Eisens und das Zink als Sulfide mittels einer Lsg., die durch Kochen von Sodarückständen mit Kalk erhalten wird. Die Sulfide werden geröstet, und die SO_2 kann zur H_2SO_4-Bereitung benutzt werden. Das Zink wird wie gewöhnlich aus den Röstrückständen gewonnen. (EP. 9947. 11/6. 91.; JSI. **11**. 613.) BODL.

W. T. Rickard, London, *Verbesserungen in der Extraktion von edlen Metallen aus Erzen.* Die feingevulverten Erze werden in eisernen Gefäſsen mit W. angerührt bei 90° C. mit einer Lsg. von saurem Quecksilbersulfat und etwas metallischem Quecksilber versetzt und damit umgerührt. Das durch die Einw. des Eisens im status nascens ausgeschiedene Quecksilber soll die Edelmetalle vollständiger ausziehen als metallisches Quecksilber. Aus dem Amalgam werden die Edelmetalle wie gewöhnlich abgeschieden. Statt der eisernen Gefäſse kann man auch hölzerne verwenden, muſs aber dann Eisenspäne hinzufügen. Die Entw. von Wasserstoff soll die Amalgamierung sehr befördern. Es werden Vorrichtungen zum Rösten von Sulfiden angegeben. (EP. 6479. 15/4. 91.; JSI. **11**. 533.) BODL.

S. Pearson u. **J. H. Pratt**, Birmingham, *Neue oder verbesserte Metalllegierungen.* Es werden Legierungen aus ½—10% Nickel, 59½—40% Kupfer und 40—50% Zink beschrieben. Die Legierungen, welche bis zu 2% Nickel enthalten, sollen ein gutes Messing geben, die mit 3—6% Nickel ein solches von groſser Härte; die mit 7—10% sollen ebenfalls sehr hart sein und Neusilber ersetzen. Um die Legierungen hämmern

und ausziehen zu können, werden sie in geschmolzenem Zustande mit einem Gemisch von 100 Tln. Braunstein, 50 Teilen Borax u. 25 Teilen Salpeter oder Kohle umgerührt, indem man auf jedes Pfund der Legierung $^1/_2$—3 Unzen der Mischung nimmt. Eine Zufügung von $^1/_4$—1% Aluminium giebt den Legierungen eine gröfsere Festigkeit. (EP. 8137. 12/5. 91.; JSI. **11**. 533.) BODL.

J. B. Alzugaray, London, *Verbesserungen in Metalllegierungen.* Eine Legierung aus 18,37% Aluminium und 81,63% Antimon wird erhalten, wenn man geschmolzenes Antimon mit einem Aluminiumstabe umrührt; diese Legierung ist bei den höchsten im PERROT'schen Ofen erhaltenen Temperaturen unschmelzbar. (EP. 2361. 9/2. 92.; JSI. **11**. 615.) BODL.

L. Mond, Northwich, *Verbesserungen in der Darstellung von Nickellegierungen.* Man leitet Nickelkohlenoxydgas, welches mit indifferenten Gasen gemischt ist, in die geschmolzenen Metalle, mit welchen sich das Nickel legieren soll. Am besten wendet man direkt das Gasgemisch an, welches man beim Aufschliefsen von Nickelerzen durch Kohlenoxyd nach des Vfs. Verf. erhält. (EP. 8083. 11/5. 91.; JSI. **11**. 613.) BODL.

A. French, Stirling und **W. Stewart**, Lenzie, *Verbesserungen in der Gewinnung von Gold, Silber und Kupfer aus Erzen.* Die Erze werden bei Rotglut mit etwa 1,5—3% Salpeterkuchen (Natriumdisulfat) und Kochsalz bei mäfsigem Luftzutritt auf Rotglut erhitzt, dann ausgelaugt und wie gewöhnlich behandelt. Das Verf. eignet sich besonders zur Extraktion von Metallen aus Erzen, die Magnetkies oder ähnliche schwer aufschliefsbare Sulfide enthalten, und ist bei Ggw. von Arsen, Antimon, Zink, Tellur anwendbar. Ein Erz mit 2,5—6% Cu, etwas Gold u. Silber und über 10% S, wird erst geröstet, dann gepulvert und mit 2—3% Salpeterkuchen und 1—2% Kochsalz gemischt, bei mäfsigem Luftzutritt in einem feuerfesten Ofen eine Stunde lang auf Rotglut erhitzt und ausgelaugt. (EP. 3278. 24/2. 91.; JSI. **11**. 612.) BODL.

Brooke, Simpson und **Spiller**, limited, und A. G. Green-Hackney-Wick, Middlesex, *Die Darstellung von neuen Basen und Azofarbstoffen daraus.* Neue Azoxy- u. Azoderivate von o-Toluidin werden durch die alkal. Reduktion von Nitro-o-toluidin, $C_6H_3.CH_3(NH_2)NO_2$(1 : 2 : 6), F. 192°, erhalten. Das Nitro-o-toluidin wird durch Reduktion von flüssigem Dinitrotoluol erhalten oder neben Nitro-o-toluidin, F. 107°, bei Nitrierung von o-Toluidin in H_2SO_4-Lsg. bei niederer Temperatur. In letzterem Falle wird das bei 92° schm. Nitro-o-toluidin nach Abscheidung der bei 104° schm. Isomeren durch Zufügung von Alkali gefällt. Das neue *Azoxy-o-toluidin*, (1 : 2 : 6)$C_6H_3.CH_3(NH_2)N_2O.C_6H_3(NH_2)CH_3$(6 : 2 : 1), F. 149°, und das neue *Azo-o-toluidin*, (1 : 2 : 6)$C_6H_3.CH_3(NH_2)N_2.C_6H_3(NH_2)CH_3$(6 : 2 : 1), F. 175°, werden in ähnlicher Weise dargestellt, wie die isomeren Körper aus dem bei 107° schm. Nitro-o-toluidin (vgl. **91**. II. 784). Sie werden ebenfalls zur Darst. von Farbstoffen durch Diazotierung und darauf folgende Kombinierung mit Naphtol- und Naphtylaminsulfosäure oder anderen Phenolen, Aminen und deren Sulfosäuren verwandt. Ein Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle glänzend scharlachrot färbt und durch Säuren nicht angegriffen wird, wird durch Kombinierung von diazotierten Azoxy-o-toluidin mit 1,4-Naphtolsulfosäure in alkal. Lsg. erhalten. Wird Azo-o-toluidin angewandt, so ist die Nüance etwas blauer. (EP. 6376. 14/4. 91.; JSI. **11**. 513.) BODL.

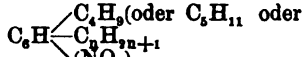
P. W. Nicolle, Portland Place, Jersey u. **J. Smith**, Camberwell, *Verbesserungen in der Behandlung von Pflanzenfasern.* Die farbigen Teile von Flachs, Hanf, Neuseeland-Flachs und ähnliche werden in eine Lsg. von Kreosot oder Phenol oder von Teersäuren mit oder ohne Alkali getaucht. Für Flachs u. Hanf genügt ein Aufenthalt von 24—48 Stunden in k. Lsg.; schwer zu verarbeitende Stoffe werden erst in der Kälte 24 Stunden in Lsgg. behandelt, dann 3—6 Stunden damit gekocht, die Fasern werden von der breiigen Masse abgetrennt, durch Rollen gepreſst und gewaschen. (EP. 18 284. 13/11. 90.; JSI. **11**. 517.) BODL.

J. G. Smith, Liverpool, *Methode, Gewebe wasserdicht zu machen.* Paraffinwachs, Stearin oder irgend eine Fettsäure l., mit Guttapercha oder Kautschuk auf 100—110° erwärmt, etwa 100% ihres Gewichtes auf. Zur Imprägnierung von Geweben ver-

wendet man eine Lsg. von 15 Tln. Kautschuk in 100 Tln. Paraffin entweder direkt oder nach Verd. mit Bzl. oder Bzn. (EP. 6698. 18/4. 91.; JIS. **11**. 518.) **Bodl.**

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines gemischten Disazofarbstoffes.* In der Patentschrift Nr. 40 954 wird u. a. ein Farbstoff aus Tetrazodiphenylchlorid mit 1 Mol. β-Naphtol-β-monosulfosäure und 1 Mol. Naphthionsäure beschrieben. Ersetzt man in diesem Falle die Schäffer'sche durch die Bayer'sche β-Naphtol-α-monosulfosäure, so wird ein Farbstoff erhalten, welcher durch eine feurige und klare Nuance ausgezeichnet ist und an die Farbstoffe der Fuchsinreihe erinnert. Das Verf. ist das des Hauptpatents. (Pbl. **13**. 515; DRP. 62 659. 9/9. **91**. — IV. Zus.-Pat. zu 40 954. 28/1. 86. — C. **88**. 238 u. III. Zus.-Pat. zu 47 068).

A. Baur, Mülhausen, Elsafs, *Darstellung von künstlichem Moschus.* Der im Verf. des Patentes Nr. 47 599 (**89**. II. 720) als Ausgangsmaterial zur Darst. von künstlichem Moschus dienende KW-stoff stellt ein sehr komplexes Gemenge dar, dessen einzelne Bestandteile für sich, mit Ausnahme des Butylbenzols, durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure krystallisierte, nach Moschus riechende Nitroderivate liefern. Es scheint, dafs alle Trinitroderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel:



moschusartig riechen. Auch diejenigen Verbb., in welchen das letzte Wasserstoffatom z. B. durch eine ätherifizierte Hydroxylgruppe ersetzt ist, riechen moschusartig. Insbesondere zeigen diese Eigenschaft die Nitroderivate der butylierten, propylierten, amylierten m-Kresoläther und der vor der Butylierung (Propylierung, Amylierung) in der Metastellung alkylsubstituierte Phenoläther.

Dieselben werden in der Weise hergestellt, dafs man z. B. 1 kg m-Kresolmethyläther und 500 g Isobutylchlorid mit 60 g Aluminiumchlorid 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und die entstandenen Produkte durch fraktionierte Dest. trennt. Der bei 222—224° sd. A. wird dann langsam in 6—10 Teile rauchende Salpetersäure eingetragen und das durch Eiswasser abgeschiedene feste Nitroprod. aus A. umkrystallisiert. (Pbl. **13**. 472; DRP. 62 362. 14/8. 91.)

O. Schmidt, Berlin, *Gewinnung von Zellstoff.* Das in üblicher Weise zerkleinerte Holz — am besten Fichtenholz — wird in einem Behälter mittels Dämpfens erweicht. Unmittelbar nach dem Dämpfen wird die noch vorhandene Luft aus dem Behälter ausgepumpt und sodann eine kalte schwefligsaure Lsg. eingelassen, bis der Behälter ganz gefüllt ist, wobei ein Zutritt von äufserer Luft vermieden wird. Das vollständige Anfüllen auch der innersten Intercellularräume des Holzes mit dieser Fl. erfolgt unter dem stofsweise schwächer und wieder stärker werdenden Druck einer Druckpumpe, indem man durch Öffnen eines Hahnes oder durch Verschiebung des Belastungsgewichtes am Sicherheitsventil den Druck von etwa 15 Atmosphären auf etwa 8 Atmosphären fallen und sodann durch erneute Thätigkeit der Druckpumpe wieder auf 16 Atmosphären steigen läfst. Dies wird 20—40mal wiederholt. Nach Imprägnierung wird unter Verhinderung des Zutrittes von äufserer Luft die Lauge aus dem Behälter durch Dampf ausgetrieben, derart, dafs das mit Lauge imprägnierte Holz unmittelbar aus der Lauge in gespannten Dampf gerät. Nachdem die vollständige chemische Zers. der Intercellularsubstanzen eingetreten ist, wird die so gewonnene M. durch ein Stampfwerk geschickt und schliefslich in h. W. bei 2—5 Atmosphären Druck ausgekocht. (Pbl. **13**. 460; DRP. 62 376. 15/5. 91.)

A. Huillard, Paris, *Entfärben und Klären von Gerbextrakten mittels Strontiumverbindungen.* Strontiumoxyd, Strontiumhydroxyd oder Strontiansalze werden in geeigneter Menge, je nach der Konzentration des zu behandelnden Gerbextraktes, zu letzterem gesetzt. Durch Bildung eines Nd. wird die Lsg. geklärt und entfärbt. Man filtriert, setzt etwas Schwefelsäure zum Filtrat, um etwa überschüssiges Strontian zu entfernen, und filtriert abermals. (Pbl. **13**. 511; DRP. 62 454. 10/2. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 27. September 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. Nr. 16. 19. Oktober.

Apparate.

Hugo Krüss, *Das Polarisationskolorimeter.* (Mit 6 Textfiguren.) Der Apparat, welcher dem WOLF'schen Kolorimeter nachgebildet ist und auch als solcher benutzt werden kann, vereinigt die beiden Lichtstrahlen, welche die aufrecht stehenden Absorptionscylinder durchsetzen, mittels eines GROSSE'schen Prismensystems senkrecht zu einander polarisiert zu einem parallelen Bündel; durch eine sogen. Quarzdoppelplatte von 3,75 mm Dicke wird das ganze Gesichtsfeld in vier quadratische Felder eingeteilt. Über letzterer befindet sich ein analysierendes NICOL'sches Prisma, das in einem Teilkreise drehbar ist. Der Vorteil dieser Anordnung gegenüber den gewöhnlichen Kolorimetern besteht darin, daſs, wenn die Schichthöhen der beiden Lagg. einer gefärbten Substanz im umgekehrten Verhältnis ihrer Konzz. stehen, gleichzeitig vollkommene Gleichheit der Felder in Bezug auf Helligkeit und Farbe eintritt; das Zusammenfallen dieser beiden Merkmale erhöht die Empfindlichkeit der Einstellung bedeutend u. verhindert Ermüdung des Auges. Wegen der konstruktiven Einzelheiten siehe die Zeichnungen des Originals. (ZP. **10**. 165—83. Hamburg.) NERNST.

Martin Ekenberg, *Versuche mit dem Zentrifugalemulsor.* Der Apparat (Fig. 76) soll die gewöhnlichen Rührwerke ersetzen und dient vorzugsweise zur Darst. inniger Mischungen von W. und Öl. Er besteht aus zwei mit ihren hohlen Seiten gegeneinander gekehrten Tellern, die an einer gemeinsamen lotrechten Welle sitzen. Die Teller erhalten 6—7000 Umdrehungen in der Minute. Die Entfernung zwischen den Rändern der beiden Teller kann von 0,05—2 mm nach Bedürfnis reguliert werden. Bei einer Öffnung von 0,05—0,10 mm entsteht eine äuſserst feine Emulsion, z. B. von Baumöl und W., in der die Fettkügelchen viel kleiner sind, als in der Milch. Aus dieser Emulsion scheidet sich das Fett in 20—25 Minuten ab, wesentlich später erst, wenn alkal. W. benutzt wurde. Je gröſser die Entfernung zwischen den Tellerrändern eingestellt wird, um so weniger fein wird die Emulsion, und um so schneller scheiden sich ihre Bestandteile bei 1 mm in 2—3 Minuten. Vor dem Emulgieren sind die Fll. zu filtrieren. — Mittels des Zentrifugalemulsors lassen sich Emulsionen bis zu 40% Fettgehalt, bei einigen Ölen sogar bis 50% darstellen. Zwischen 50 uud 70% sind die Fll. so zähflüssig, daſs sie sich nicht emulgieren lassen, über 70% Fettgehalt hinaus dagegen bilden sich wieder Emulsionen. — Der Emulsorteller besteht entweder aus stark verzinntem oder mit einer Sb-Pb-Legierung überzogenem Stahl oder aus säurefester Bronze. — Der Apparat läſst sich mit Vorteil in der Fett-, Öl-, Seifen- und Stearinindustrie verwenden:

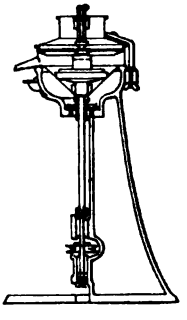


Fig. 76.

A. *Auswaschen von freien Mineralsäuren aus Fetten und Ölen.* Gewöhnliches Maschinenschmieröl mit 5% H_2SO_4 (D. 1,50) wurde mit der 4-fachen Menge W. bei 0,1 mm Öffnung emulgiert. Nach 10—15 Minuten trennte sich die Emulsion. Nach einer weiteren Emulsion mit frischem W. war das Öl absolut säurefrei; nach ein-

tägigem Stehen wurde es klar, und beim Filtrieren durch frischgebrannten Gips frei von W. und Luft. Die letzten im Waschwasser enthaltenen Anteile des Öles wurden zurückerhalten: 1. Durch Filtrieren durch Baumwolle und Auskochen der Baumwolle mit W.; 2. durch Zusammenemulgieren mit mehr Öl und weitem Zwischenraum zwischen den Tellern und 3. durch Zentrifugieren im kontinuierlichen Ölseparator mit gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit wie der Emulsor. — Aus *Talg* liefsen sich ebenfalls Mineralsäuren, 3% HNO_3 etc., leicht auswaschen, und man erhielt ein rein riechendes, helles, säurefreies Prod. Rohes *Mineralöl* oder *Vaseline*, erst mit 5% H_2SO_4 (D. 1,84), darauf zweimal mit W. emulgiert, wurden säurefrei und fast völlig entfärbt erhalten. — B. *Auswaschen freier Fettsäuren.* Olivenöl wurde mit 0,5% NaOH-Lsg. emulgiert, darauf mit W. und zuletzt mit H_2SO_4-haltigem W. und auf diese Weise fettsäurefrei erhalten. — C. *Seifendarstellung.* Kokosöl wurde mit starker NaOH-Lsg. emulgiert; die Emulsion gab beim Sd. sofort homogene Seife. Augenblickliche Verseifung wurde erreicht, falls 110° h. Kokosöl mit sd. NaOH-Lsg. emulgiert wurde. (ZAng. 1892. 486—88. [Juli.] Stockholm.) HEFELMANN.

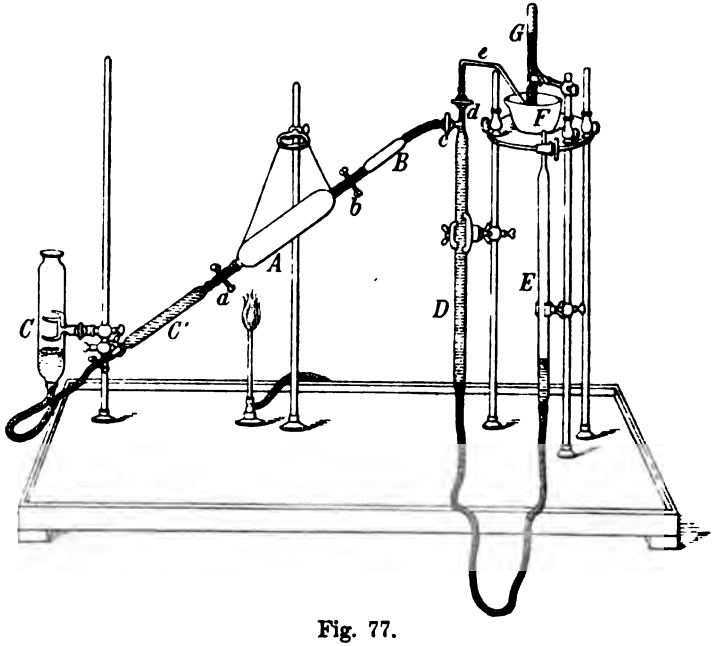


Fig. 77.

F. Hoppe-Seyler, *Apparat zur Gewinnung der in Wasser absorbierten Gase durch Kombination der Quecksilberpumpe mit der Entwicklung durch Auskochen.* Die bisher konstruierten Apparate zur Bestimmung der in W. absorbierten Gase von R. BUNSEN, JACOBSEN, DITTMAR und PETTERSSON erlaubten nicht, das W. in den Apparat zu bringen, ohne dafs es an grofser Oberfläche mit der Luft in Berührung kam. Vf. hat nun zunächst für die Unters. der im W. absorbierten Gase in gröfseren Meerestiefen und in Süfswasserseen einen Apparat (Fig. 77) konstruiert, der 1. mit dem zu untersuchenden W. gefüllt werden kann, ohne dafs dieses hierbei mit der Atmosphäre in Berührung kommt, 2. gestattet, dafs durch Verb. des Auskochens mit der Wirkung der Hg-Pumpe möglichst vollkommene Entgasung erreicht wird. Der Apparat ermöglicht leichtes Arbeiten und läfst sich ohne Schwierigkeiten transpor-

tieren. — Röhre *A* faſst 250—500 ccm; an beiden Enden ist *A* in 5 mm lichtweite Rohransätze ausgezogen und durch 5—7 mm wandstarke Kautschukschlauchstücke oben und unten an die Röhren *B* und *C'* angefügt. Zur Füllung mit W. wird *A* durch ein Stativ senkrecht fixiert, wähend *A* oben offen und mit Kautschukansatz u. Klemme versehen ist, unten mit *C'* u. *C* in Verb. steht. *C* wird mit Hg gefüllt und so hoch gestellt, daſs sich *A* von unten ganz mit Hg füllt. Dann schlieſst man die Klemmen *a* und *b*, stellt *C* mit dem Hg-Rest hinab und verbindet *A* mit dem Wassergefäſs durch Kautschukschlauch und Glashahn, unter Ausfliefsen einer Portion W. derart, daſs Gasblasen völlig vermieden werden. Öffnet man nunmehr zuerst *b*, hierauf auch vorsichtig *a*, so fliefst das Hg nach *C* ab, und *A* füllt sich mit W. Ist dies erreicht, so schlieſst man *a* und *b* und bringt *A*, *C* und *C'* in die durch die Fig. 77 bezeichnete Lage, wobei man *A* durch Ni-Draht, wie in der Figur gezeigt, befestigt und *B* an *A* anfügt. — Die Röhren *D* und *E*, unten durch meterlangen starken Schlauch verbunden, sind, die eine ganz, die andere ca. halb, mit Hg gefüllt. *D* geht schon in ein enges, starkwandiges T-förmiges Glasrohransatzstück aus mit den beiden Hähnen *c* und *d*. Ansatzrohr *e* führt bei Erhebung von *E* und Öffnen von *d* unter Austreiben der Luft Hg von *D* hinüber zu der teilweise mit Hg gefüllten Wanne *F* und kann umgekehrt durch Senken von *E* das Hg aus *F* nach *E* zurückfliefsen lassen. *e* ist am offenen Ende am Boden von *F* hakenförmig nach oben umgebogen. Das Absorptionsrohr *G*, mit Hg gefüllt in *F* umgestülpt, wird vorläufig nicht über *e* gestellt. — Um zunächst *B* luftfrei zu machen, senkt man bei geschlossenen Hähnen *d* und *c* Rohr *E* stark, öffnet *e*, treibt dadurch den gröſsten Teil der Luft aus *B* nach *D*, schlieſst dann *c*, erhebt *E* und entfernt diese Luft durch *d* und *e*. Wird dann *d* geschlossen und *e* geöffnet, so füllt sich *B* gröſstenteils mit Hg. Es wird dann *E* sofort gesenkt, der gröſste Teil des Restes der Luft nach *D* übergetrieben, *e* geschlossen, durch von *E* und Öffnen von *d* die Luft über das Hg in *F* ausgetrieben, dann *d* geschlossen, *e* geöffnet, so daſs abermals das Hg Röhre *B* weiter erfüllt, wiederum *e* gesenkt, der Rest der Luft nach *D* gebracht etc. Dreihöchstens viermaliges Übertreiben der evakuierten Luft führt zum gewünschten Ziele. — Nun stellt man *G* über *e*, öffnet *a* und *b*, so daſs Hg aus *B* nach *A* abfliefst u. durch W. ersetzt wird. Auch die Klemme zwischen *C* und *C'* sei offen. Zur Entgasung des W. erhitzt man dieses in *A* und *B* zum lebhaften Sd., so daſs sich die Gase in *B* sammeln. Ähnlich wie PETTERSSON vorgeschlagen hat bei seinem Apparate (**90**. II. 169), stellt Vf. das Hg-Niveau in *C* ca. 5—10 cm tiefer als das in *C'*, so daſs das W. unter Unterdruck sd., wodurch Stoſsen bei starkem Sd. vermieden wird. Dabei ist auch *B* und *C'* durch den mit der Hand hin- und hergeführten Brenner zu erhitzen, damit die ganze Wassermasse koche. Nach 5 Minuten langem Sd. wird *b* geschlossen, während sich in *B* kein W. befindet, dann *E* stark gesenkt, so daſs in *D* ein genügend groſses Vakuum entsteht, dann *e* momentan geöffnet, so daſs die Gase nach *D* hinübertreten, *c* geschlossen und die Gase aus *D* durch Erheben von *E* und Öffnen von *d* vorichtig nach *G* hinaufgetrieben werden. Ist *d* dann sofort wieder geschlossen, so wird *E* gesenkt, *e* noch geöffnet um den Gasrest nach *D* zu treiben etc. Nun wird nach Öffnen von *b* das Sd. in *A*, *B* und *C'* für einige Minuten wiederholt, *b* geschlossen, die neu entw. Gasportion, wie oben erwähnt, nach *G* übergeführt. Diese Operation wird noch 4—10-mal wiederholt, wenn das W. nur Gase wie O, N, H und CH_4 enthält. Bei Ggw. von CO_2 oder locker geb. CO_2, wie im Brunnen-, Fluſs- und Meerwasser findet man auch nach 40-maligem Auskochen noch Gasbläschen. CO_2 ist, wie schon JACOBSEN und PETTERSSON erkannten, selbst nach starkem Ansäuern durch Auskochen nicht quantitativ aus W. zu entfernen. Direkt nach Bendigung einer Entgasung kann nach Ersatz von *A* durch eine gleiche mit W. gefüllte Röhre ein zweiter Vers. vorgenommen werden. Eine Entgasung von 400—500 ccm W. dauert $^3/_4$—$1^1/_2$ Stunde. — Vf. und C. DUNCAN haben mit dem

Apparate Vfs. weit über 100 Verss. angestellt: 1. zur Prüfung des Verfs.; 2. zur Unters. der Änderung des Gehaltes an O und N in Meer- und Süfswasser mit der Temperatur; 3. zur Prüfung der Änderung dieses Gehaltes durch die Atmung der Fische; 4. zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von O und N aus der Atmosphäre in ausgekochtes dest. W.; 5. zur Prüfung des O- und N-Gehaltes im W. in der Tiefe von Binnenseen und im Meerwasser bis zur Tiefe von 590 m im Golf von Neapel. — Bezugsquelle des Apparates: Franz Müller in Bonn. (ZA. **31**. 367—72. Strafsburg i. E.) Hefelmann.

C. Mann, *Über einen Apparat zum gleichförmigen Vermischen gröfserer Mengen pulverförmiger Körper.* Beim öfteren Anhäufen „auf den Kegel" und nachherigem Vermischen mit dem Löffel giebt es kein Kennzeichen der völlig erreichten Gleichartigkeit der M., wenn es sich z. B. um grofse Erzmengen handelt. — Die Vorrichtung Vfs. (Fig. 78) ermöglicht das Vermischen auf eine einfache und schnelle Art, und es gelingt, durch die Analyse einiger Stichproben leicht festzustellen, wann die Mischung homogen ist. Die Substanzen werden vorerst so zerkleinert, dafs sie ein Sieb von 400 Maschen pro Quadratzentimeter passiert haben. Zwei solche Messingsiebe von ca. 145 mm Durchmesser werden mit ihren Holzrahmen aneinander tangierend festgenietet und mit einer gemeinschaftlichen Handhabe versehen, so dafs in beiden gleichzeitig gesiebt werden kann. Als Unterlage dient eine Holzscheibe,

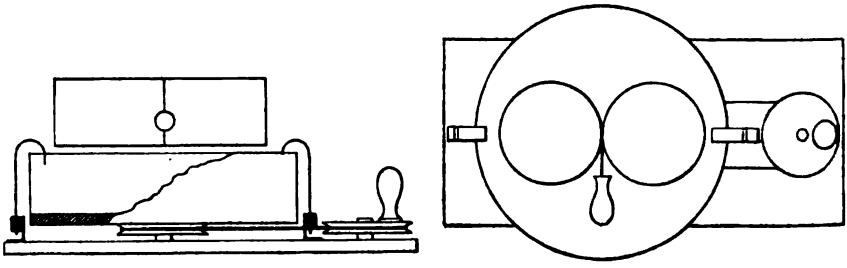


Fig. 78.

die in Rotation versetzt wird, und die für Handbetrieb oder Benutzung einer Rabe'schen Laboratoriumsturbine und dergl. leicht herzustellen ist. Auf diese Scheibe wird eine leicht abhebbare runde Schale (440 mm Durchmesser) aus Fe- oder Zn-Blech gestellt, die mit einem ca. 10 mm hohen Rande versehen ist. Auf beiden Seiten befinden sich zwei aufserhalb stehende, gebogene Fe-Federn zum Anschlagen der Siebe. Man schüttelt zuerst die Substanzen successive „auf den Kegel", teilt diesen durch vertikalen Axenschnitt in zwei gleiche Teile und füllt damit die beiden Siebe partienweise an. — Siebt man nun auf die bewegte Scheibe bei höchstens drei Umdrehungen in der Minute, so überlagern sich die herabfallenden Pulver in sehr dünnen spiralförmigen Schichten. Man entleert die Schale, teilt wieder in 2 Tle. etc. und wiederholt diese Operation, bis sich durch die Analyse erweist, dafs irgend ein Bestandteil konstant geworden ist. Fünfmaliges Mischen genügte bei 2,4 kg Erzgewicht u. erforderte $^1/_2$ Stde. (ZA. **31**. 410—12. Freiberg. Bergakademie.) Hefelm.

F. Albin Hoffmann, *Ein neuer selbstthätiger Filtrierapparat.* Der Apparat (Fig. 79) zeigt drei Stative: 1. rechts eines mit einem doppelarmigen Hebel, auf dem einen Arme das Erlenmeyer'sche Kölbchen tragend, das auf dem anderen durch eine Bleikugel balanciert wird; 2. in der Mitte ein Stativ, das an einem verstellbaren Arme einen Trichter trägt; 3. links ein Stativ, das wieder einen doppelarmigen Hebel trägt. Der eine Arm ist mit einem verschiebbaren Laufgewicht versehen, der andere Arm teilt sich in zwei Nebenarme und diese tragen ein Gehänge

mit einer Schale, auf der ein Becherglas steht. Von der Stelle, wo das Gehänge an beiden Armen angebracht ist, geht noch oben ein Bügel, der über den Kolben gehängt wird und diesen nach unten festhält. Hängt man den Bügel ab, so gewinnt die Kugel die Oberhand, senkt sich zwischen die beiden Arme des rechten Stativs, u. der Kolben steht nach oben, so daſs er mit der zu filtrierenden Fl. gefüllt werden kann. Senkt man den Kolben nun nach links, so schwebt er über dem Trichter; der Kolben darf nur so weit gefüllt werden, daſs der Bügel übergehängt werden kann. Zu diesem Zwecke stellt man das Laufgewicht ganz nach links, so daſs die Schale mit dem Becherglase ganz hoch steht. Nun verschiebt man das Laufgewicht vorsichtig nach rechts, wodurch sich das Becherglas senkt mit samt dem Hebelarm, an dem es hängt. Der Bügel zieht dann das Kölbchen mit herunter, und es kommt der Moment, wo die Fl. aus dem Kölbchen (100 ccm) sich auf das Filter ergieſst. Das Kölbchen wird leichter, die Kugel erhält das Übergewicht, das Kölbchen hebt sich u. hört auf zu gieſsen. Das Laufgewicht ist jetzt in der richtigen Lage u. wird festgeklemmt. Die Fl. filtriert allmählich, gelangt ins Becherglas, macht dieses schwerer und zieht mit Hilfe des Bügels den Kolben etwas herunter, so daſs wieder Fl. auf das Filter gelangt etc. Damit die Fl. anfangs nicht spritzt, wenn der Kolben hoch über dem Filter schwebt, ist ein kleiner Reiter mit Glasstab am Kolben angebracht. — Der Apparat ist vornehmlich zum Dekantieren geeignet. Schwerere Ndd. bleiben völlig, leichtere Ndd. gröſstenteils im Kolben zurück. Zum Abfiltrieren eines Nd. kann man zuletzt die Hand nicht entbehren. Jeder Apparat ist nur für eine bestimmte Menge Fl. eingerichtet, vorläufig für 100 ccm. (Bezugsquelle: FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig.) (ZA. **31**. 413—15. Leipzig.) HEFELMANN.

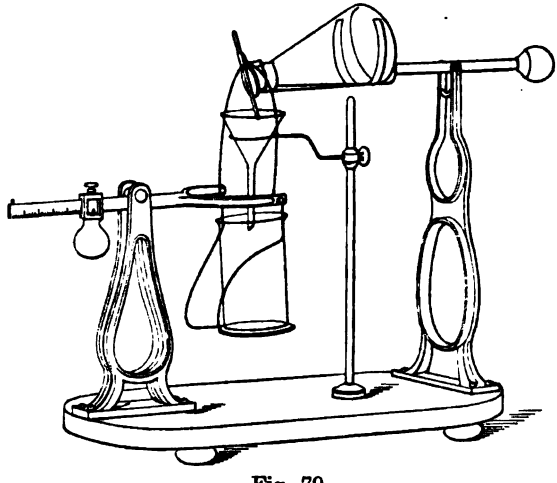


Fig. 79.

W. Reatz, *Dreifuſs von Glas.* Fig. 80 stellt Teile eines Dreifuſses aus Glasröhrchen für den H_2SO_4-Exsiccator dar. Die Seitenteile werden aus etwas weiteren Röhren gebogen u. auf die Füſschen aufgesteckt. (ZA. **31**. 417.) HEFELMANN.

Fritz Fuchs, *Ein neuer Verbrennungsofen.* Der Ofen enthält sowohl eine Rinne (wie bei den Öfen von ERLENMEYER und BABO) als auch Eisenkerne (wie beim System GLASER). Die Rinne (Fig. 81) hat nur den Zweck, dem Rohr eine sichere u. ruhigere Lage zu geben. Sie ist aus Eisenblech ausgeschnitten. Die Eisenkerne sind nach einem wesentlich neuen Prinzip konstruiert: dieselben besitzen neben der Beweglichkeit in horizontaler Richtung auch eine solche in vertikaler, sie sind um eine Schiene drehbar. Wie aus Fig. 82 ersichtlich, sind dieselben mit Handhaben versehen. Sie können in jedem Stadium der Verbrennung ohne die geringste Erschütterung des Rohres ein- und ausgeschaltet werden, wodurch es ermöglicht wird, den Gang der Verbrennung rascher und genauer zu regulieren als bei Öfen anderer Konstruktion. Die Kerne können immer in dem Ofen verbleiben. Der Vorgang

beim Verbrennen ist folgender: Das Rohr wird in die Rinne eingelegt; an jenen Stellen, wo man dasselbe kalt zu halten wünscht, werden die Kerne ausgeschaltet (gesenkt) und erst bei fortschreitender Verbrennung successive wieder eingeschaltet (gehoben). Beim Anzünden der Flammen braucht keine Vorsicht beobachtet zu werden. Die Handhabung der Kerne setzt keine besondere Übung voraus. Beim Ausschalten wird durch einen kleinen Druck auf den Hebelarm der Kern ein wenig gehoben, sodann etwas zurückgezogen, worauf er durch sein Eigengewicht hinabsinkt. Beim Einschalten erfolgt eine ganz analoge Bewegung im entgegengesetzten Sinne.

Fig. 81.

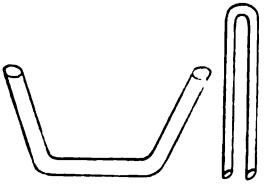


Fig. 80.

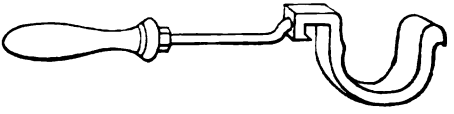


Fig. 82.

Wesentlich verschieden von anderen Systemen ist die Anordnung der Thonkacheln. Das sogenannte Einschlagen der Brenner hat gewöhnlich nicht seinen Grund in einer fehlerhaften Brennerkonstruktion, sondern in der Stellung der Thonkacheln, die die Wärme von oben u. von den Seiten zurückstrahlen, vertikal nach unten jedoch frei ausstrahlen lassen. Diese Wärme, nebenbei ein beträchtlicher Gasverlust, dient nur dazu, alle Eisenteile, besonders die Brenner, stark zu erhitzen, und führt so das Einschlagen der Flammen herbei. Vf. hat, um diese Nachteile zu vermeiden, den Thonkacheln eine gekrümmte Form gegeben, derart, daſs nur ein Spalt für die Brenner frei gelassen wird. Die Hitze konzentriert sich infolgedessen auf das Rohr. Die Brenner und die unteren Teile des Ofens erwärmen sich nicht, und aufserdem wird eine bedeutende Gasersparnis erzielt.

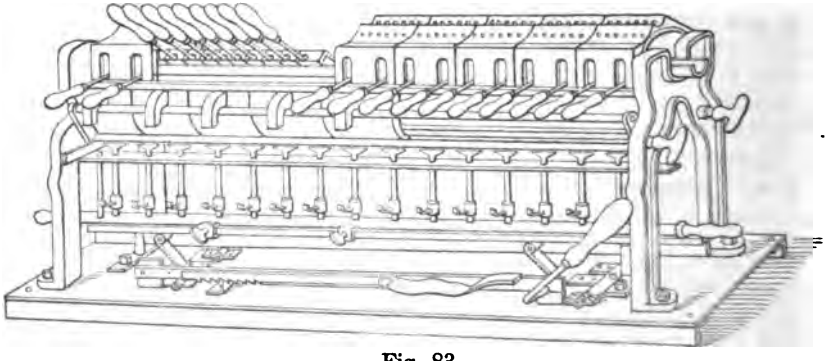


Fig. 83.

Der Gasverbrauch des Ofens betrug pro Brennstunde 0,7—0,9 cbm Gas, wobei Vf. bemerkt, daſs der Ofen bei langsam durchgeführter Verbrennung durchschnittlich $1^1/_2$ Stunden im Feuer stand; die Gaskosten einer Verbrennung stellen sich daher durchschnittlich auf 14—16 Pfennige (nach Berliner Heizgaspreisen). Die Verss. wurden sowohl im geschlossenen als offenen Rohre nach der gewöhnlichen Methode

mit Kupferoxyd ausgeführt. Die ELKAN'sche Sauerstoffbombe hat sich bei den Verss. sehr bewährt.

Was die Brenner anbelangt, so sind dieselben, der Stellung der Kacheln entsprechend, oben flachgedrückt und mit Vorrichtung zum Heben und Senken sowie zur seitlichen Verschiebung versehen.

Kurz zusammengefafst, bietet die Konstruktion folgende wesentliche Vorteile: 1. grofse Schonung des Glasrohrs, 2. rasche u. ausgiebige Wärmeregulierung, 3. bedeutende Gasersparnis.

Der Ofen steht unter Patentschutz und wird von der Fabrik chemischer Apparate MAX KÄHLER & MARTINI, Berlin W., angefertigt. (B. **25**. 2723—25. 19/9. [Juli.] Wien.) ARENDT.

W. Reatz, *Gasentwicklungsapparat.* Der Apparat (Fig. 84) besteht aus 1. dem Cylinder *A* zur Aufnahme der Säure mit zwei Tuben; der eine *a* am Boden des Gefäfses, der andere, *b*, ca. in der Mitte; 2. dem Aufnahmegefäfs für die feste Substanz mit einem bis beinahe auf den Boden des Cylinders reichenden Abflufsrohr, mit Löchern über der verengerten Stelle, mit Glasring am Halse zur Befestigung am Holzdeckel; 3. dem Vorratsgefäfs für Säure mit Tubus am Boden, durch Kautschukschlauch mit Tubus *b* verbunden. — *d* reicht bis etwas unter die Bohrungen von *B*. Im Halse *e* von *B* ist die Glasröhre mit Hahn *g* durch Stopfen *f* verbunden. *h* ist ein Holzdeckel mit Kork, der *A* möglichst gut schliefst. Auf *k* kann eine Sicherheits-KOH-Röhre aufgesetzt werden. — Beim Schliefsen von *g* wird die am Boden befindliche Salzlsg. nicht gestört. Ein weiterer Vorteil des Apparates besteht darin, dafs die feste Substanz, wie die Säure, leicht erneuert werden können, u. dafs kein ständiger höherer Druck auf Hahn *g* ausgeübt wird. (ZA. **31**. 415—16.) HEFELMANN.

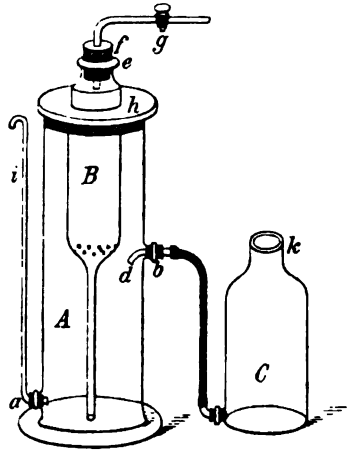


Fig. 84.

F. A. Gooch, *Bequeme Formen einiger Laboratoriumsapparate.* An Stelle der schwerfälligen und nicht immer genügend stabilen Stative wendet man einen Fufs von der Form (Fig. 85 u. 86) an, der an passender Stelle in den Laboratoriumstisch

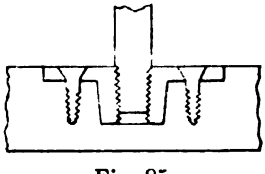


Fig. 85.

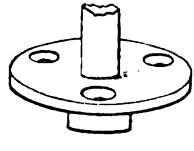


Fig. 86.

geschraubt wird. In den Fufs läfst sich ein eiserner Stab einschrauben, der als Träger für Dampfbäder etc. dient, wie in Fig. 87. Dieses Dampfbad läfst sich leicht überall herstellen, wo strömender Dampf zur Verfügung steht. Es besteht aus einem Glastrichter, an welchen statt des einfachen ein T-Rohr angebracht ist, durch dessen einen

Arm der Dampf zuströmt, während durch den anderen das kondensierte W. abfliefst. Dafs das Dampfbad durchsichtig ist, bietet den besonderen Vorteil, dafs man die Zuströmung des Dampfes genau für den gewünschten Heizeffekt anpassen kann, ohne Dampf zu verschwenden. Zum Reinigen von Quecksilber benuzt man den Apparat Fig. 88. Aus dem Trichter strömt das unreine Quecksilber in feinem Strahl zu dem

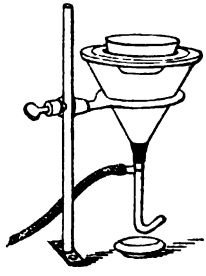


Fig. 87.

Fig. 88.

Ende des einen Rohres eines Verstäubers aus; durch das andere Ende wird Luft gepreſst, welche den Quecksilberstrahl noch mehr verteilt. In dem tieferen Trichter befindet sich verdünnte HNO_3 zum Auflösen der Verunreinigungen, in dem tiefsten W., in welchem das Quecksilber gewaschen wird und aus welchem es trocken abfliefst. (Sil. [3.] **44**. 239—42. Yale College. September.) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Hinrichs, *Spezifische Wärme der Atome und ihre mechanische Konstitution.* Der Umstand, dafs die Cyanide höher sieden als die entsprechenden Jodide der Paraffine (vergl. letzte Notiz des Vf's.) wird nunmehr damit in Parallele gesetzt, dafs die spezifische Wärme der Elemente u. Verbb. charakteristische Unterschiede zeigen; Vf. setzt fest, dafs die Atome der wahren chemischen Elemente (im Gegensatz zu den Radikalen) feste oder flüssige Körper sind (?). (Cr. **115**. 239—42. [25/7.*].) NERNST.

G. Hinrichs, *Allgemeine Form der Siedepunktskurven von Verbindungen mit zentraler Substitution.* Aus der Berechnung der Trägheitsmomente findet Vf., dafs hier die Kurven, welche den Siedepunkt in ihrer Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome darstellen, im Gegensatz zu den Verbb. mit endständiger Substitution einen Inflexionspunkt besitzen müssen. (Cr. **115**. 314—15. [8/8.*].) NERNST.

Spencer Umfreville Pickering, *Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen VI.* (Forts. zu **92**. II. 348.) Es werden die Einzelheiten über die Be-

stimmung der Gefrierpunktserniedrigung von W. durch Aceton, Essigäther, Pyrogallol, Phenol und Oxalsäure, sowie von Benzol durch Phosphortrichlorid, Ä., Azobenzol, Nitrobenzol, Phenol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Aceton und Phosphorpentachlorid mitgeteilt. Die Molekulardepressionen für Wasser schwanken bei Anwendung von:

	Aceton	Essigäther	Pyrogallol	Phenol	Oxalsäure
Mol. auf 100 Mol. H_2O	0,03—1,36	0,03—1,32	0,03—1,28	0,02—0,50	0,03—0,67
Molekular-Depression	1,067—1,0081	1,110—1,0361	1,099—0,9423	1,160—0,9998	1,993—1,3908°

Für Benzol variieren die Werte bei Anwendung von:

	PCl_3	Äther	Azobenzol	Nitrobenzol
Mol. auf 100 Mol. C_6H_6	0,05—1,67	0,05—1,57	0,03—1,57	0,05—1,63
Molekular-Depression	0,667—0,6394	0,735—0,6508	0,742—0,6615	0,703—0,6350

	Phenol	Chlf.	CS_2
Mol. auf 100 Mol. C_6H_6	0,05—1,60	0,08—2,62	0,04—1,61
Molekular-Depression	0,409—0,3668	0,667—0,6513	0,787—0,6231

	Essigäther	Aceton	PCl_5
Mol. auf 100 Mol. C_6H_6	0,05—1,59	0,05—1,57	0,05—0,99
Molekular-Depression	0,807—0,6688	0,795—0,6436	1,106—0,6949

Der Vf. hat für die von ihm bisher untersuchten wss. Lsgg. Kurven gezeichnet mit den Molekularzusammensetzungen als Abszissen und den Depressionen als Ordinaten und hat diese Kurven mit den geraden Linien verglichen, die den Nullpunkt mit der Depression von 1,3 Mol. in 100 Mol. H_2O verbinden. Die Krümmung der Kurven ist mit Ausnahme von NaCl und $CaCl_2$ bei Elektrolyten gröfser als bei Nichtelektrolyten. Das Maximum der Krümmung liegt bei den letzteren. In ähnlicher Weise wurden auch für die Lsgg. in Benzol Kurven gezeichnet und durchschnittliche Gröfsen der Abweichungen der Kurven von den Geraden, sowie die Lagen der Maximalkrümmungen in einer Tabelle mitgeteilt. (B. **25**. 2518—24. 2/7.) Bodl.

J. Traube, *Über Molekularvolume gelöster Stoffe.* Zur Berechnung der Molekularvolume wurde angenommen, dafs das Volum des W. durch die Ggw. gelöster Salze nicht beeinflufst wird, dafs also das Molekularvolum eines Salzes sich direkt durch Abzug des Volums des W. von dem Volum der Lsg. und Division durch die Anzahl der gelösten Moleküle ergiebt. In Übereinstimmung mit Nicol (1883 und 1884) kommt der Vf. zu dem Schlusse, dafs die Differenzen der Molekularvolume zwischen Salzen mit einem gemeinsamen Ion in verschiedenen Konzentrationen meist konstant bleiben. Die Differenzen zwischen den Molekularvolumen der Kalium- und Natriumsalze verschiedener Säuren sind annähernd gleich grofs, doch bleibt nicht immer die Konstanz der Differenzen durch alle Konzentrationen gewahrt. Gleiches gilt für die Differenzen der Molekularvolume von Ammonium- und Lithiumsalzen gegen Kalium- und Natriumsalze. Bestimmt man dagegen die Differenzen der Molekularvolume der freien Säuren gegen diejenige ihrer Natriumsalze, so zeigt sich, dafs die Differenz H-Na zunimmt, wenn die Ionisation (Vf. bezeichnet nach Fitzgerald die elektrolytische Dissociation mit diesem Namen) abnimmt. (Es folgt daraus, dafs das Molekularvolum der nicht dissociierten Säuren gröfser ist, als das Molekularvolum der Summe ihrer Ionen. Ref.) Lsgg. von HCl in Isoamyloxyd sind nicht

dissociiert, und das Molekularvolum der HCl in diesen Lsgg. ist gröfser als in W. (27,9 gegen 18,8). Andererseits ist das Molekularvolum von NH_3 in alkoh. und wss. Lsgg. gleichgrofs und ebenso das des Sublimats in beiderlei Lsgg. Die Zunahme des Molekularvolums bei Zunahme der Konzentration ist für die stark dissociierten Säuren und für die Salze gröfser, als für schwach dissociierte Säuren, wie z. B. Essigsäure. Ein gewisser Unterschied zwischen Salzen ein- u. zweibasischer Säuren zeigt sich darin, dafs die Zunahme bei Vermehrung der Konzentration für die ersteren kleiner ist, als für die halben Moleküle der letzteren. Negative Werte des Molekularvolums ergeben sich nur für Salze mit Krystallwasser, wenn man annimmt, dafs die Salze in ihren Lsgg. kein Krystallwasser enthalten. Berechnet man aber die Molekularvolume unter der Annahme, dafs die Salze auch in den Lsgg. mit Krystallwasser verbunden sind, so ergiebt sich eine annähernde Konstanz der Werte mit wechselnder Konzentration und eine Annäherung an das Molekularvolum des krystallisierten Salzes. Bei zunehmender Temperatur gehen auch die negativen Werte der auf wasserfreie Salze berechneten Molekularvolume in positive Werte über; es findet bei Temperatursteigerung also ein Zerfall der krystallwasserhaltigen Moleküle statt. (B. **25**. 2524—33. Berlin. Techn. Hochschule. 25/7.) BODLÄNDER.

H. J. Hamburger, *Über den Einfluſs der Alkalien und Säuren bei der Bestimmung des osmotischen Druckes vermittels der roten Blutkörperchen.* Vf. kommt durch eingehende Unterss. zu folgenden Ergebnissen. Die Durchlässigkeit der Blutkörperchen für das Hämoglobin wird durch Säuren erhöht, durch Alkalien vermindert, d. h. bei Zusatz ersterer diffundiert dasselbe noch in stärkeren Salzlsgg., bei Zusatz letzterer nicht mehr in verdünnteren als vor dem Zusatz. Beide heben sich in ihrer Wirkung gegenseitig auf. Bei der Bestimmung des osmotischen Druckes von Lsgg. nach der Methode des Vfs. (ZP. **6**. 318) hat man saure oder alkal. Fll. erst sorgfältig zu neutralisieren, von dem nun gefundenen Werte hat man dann noch den osmotischen Druck des zur Neutralisation gebrauchten Agens abzuziehen und dabei die durch die Neutralisation bedingte Verdünnung in Rechnung zu stellen. (RPB. **11**. 61—75. 16/9.) MUHLERT.

C. A. Lobry de Bruyn, *Methyl- und Äthylalkohol als Lösungsmittel.* Aus einer Reihe Löslichkeitsbestimmungen, bezüglich derer auf das Original verwiesen werden muſs, ergiebt sich, dafs der Methylalkohol als Lösungsmittel in vieler Beziehung in der Mitte steht zwischen Äthylalkohol und W. Die meisten Salze sind leichter in Methylalkohol als in Äthylalkohol löslich, aber doch noch schwerer als in W. Als bemerkenswert ist hervorzuheben, dafs auch eine Reihe wasserhaltiger Sulfate in Methylalkohol l. sind, und zwar in absolutem mehr löslich als in einem bis zu gewissem Grade verd. Vf. schliefst daraus, dafs in diesem Falle krystallwasserhaltige Salze als solche in Lsg. existieren, und andererseits, dafs A. und W. in gewissem Verhältnis eine chemische Verb. bilden, in welcher dann unter Umständen Salze schwerer löslich sind als in jedem der Komponenten. (RPB. **11**. 112—56. 16/9. [Juni.] Amsterdam. Lab. Mar. néerl.) MUHLERT.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Die Löslichkeitskurve für Salzpaare, welche sowohl Doppelsalz als Mischkrystalle bilden, speziell für Salmiak mit Eisenchlorid.* Eine Reihe von wss. Lsgg., welche Salmiak u. Eisenchlorid in mannigfachen Verhältnissen enthielten, wurde bei 15° teils zur freiwilligen Krystallisation gebracht, teils durch Zusatz von festem $Fe_2Cl_6.12H_2O$, Doppelsalz ($4NH_4Cl.Fe_2Cl_6.2H_2O$), oder Mischkrystallen befördert; Zus. der ausgeschiedenen Krystalle und der zurückbleibenden Lsg. wurde analytisch bestimmt, und auf diesem Wege ergeben sich die Gleichgewichtszustände, die bei dem Dreikörpersystem H_2O, NH_4Cl, $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ möglich sind.

Nr.	Gehalt der Lösung				Art der Krystalle
	auf 100 Teile Wasser		auf 100 Mol. Wasser		
	H_4NCl	$FeCl_3$	H_4NCl	$FeCl_3$	
	Teile		Molekül		
1	0	83,88	0	9,30	$Fe_2Cl_6.12H_2O$
2	3,24	86,32	1,09	9,57	„ „
3	4,03	91,61	1,36	9,93	„ + Doppelsalz
4	5,92	83,64	2,00	9,27	Doppelsalz
5	8,31	78,77	2,79	8,71	„
6	9,21	77,54	3,11	8,60	„
7	12,08	73,20	4,05	8,09	„
8	15,53	69,01	5,22	7,65	„
9	19,12	64,83	6,41	7,18	„
10	22,88	61,28	7,70	6,79	„
11	32,04	56,00	10,78	6,21	„
12	23,21	60,83	7,82	6,75	7,29% Mischkrystalle. enthaltend Eisenchlorid.
13	23,05	59,90	7,76	6,64	7,10 „
14	22,63	53,47	7,62	5,94	5,55 „
15	22,85	49,30	7,69	5,71	5,00 „
16	22,90	45,42	7,70	5,03	4,40 „
17	23,00	42,92	7,74	4,76	2,25 „
18	23,23	39,13	7,81	4,34	3,80 „
19	23,05	34,56	7,76	3,83	3,06 „
20	25,33	25,43	8,52	2,82	1,64 „
21	28,41	15,33	9,60	17,0	0,94 „
22	32,55	6,15	10,95	0,68	0,31 „
23	35,30	0	11,88	0	H_4NCl

Die Diskussion dieser Zahlen lehrt folgendes: drei Löslichkeitsisothermen sind zu unterscheiden; die erste Kurve giebt die Lsgg. an, die bei Ggw. von festem $Fe_2Cl_6.12H_2O$ möglich sind (Löslichkeitsbeeinflussung von $Fe_2Cl_6.12H_2O$ durch Ggw. von gelöstem Salmiak) und ist festgelegt durch Versuch 1—3; Versuch 4—10 liefert die zweite Kurve und giebt die Löslichkeit von Doppelsalz bei Ggw. von gelöstem Salmiak; die dritte Kurve schliefslich entspricht dem Gleichgewichtszustande zwischen Mischkrystallen aus Eisenchlorid und Salmiak von 7,29—0% Gehalt an ersterem Stoffe (Versuch 11—23). Im Schnittpunkt der ersten beiden Kurven sind mit der Lsg. Eisenchlorid u. Doppelsalz, im Schnittpunkt der beiden letzten Doppelsalz und Mischkrystall mit maximalem Eisengehalt beständig.

In Übereinstimmung mit der Phasenregel von GIBBS (vgl. **88**. 269) ist die Zus. der Lsgg. in diesen Punkten unabhängig von der Menge der zwei festen Phasen. Während aber im ersten Schnittpunkt die Lsg. durch Zusatz von Eisenchloridhydrat nicht weiter verändert wird, durch Zusatz von Salmiak nur so lange unverändert bleibt, bis das feste Eisenchlorid ganz in Doppelsalz umgewandelt ist — ist im zweiten Schnittpunkt sowohl durch Zusatz der einen wie der anderen Komponente ein Übergang von der einen auf die andere Kurve möglich, weil beide Komponenten die Umsetzung einer festen Phase in die andere bewirken können.

Die Doppelsalzkurve zeigt, dafs das Doppelsalz nicht ohne Zers. lösl. ist. Die Mischkrystalle enthalten das Eisenchlorid als Fe_2Cl_6 mit 7—$8H_2O$; ob als isotrope oder als anisotrope Beimischung, ist unentschieden. Ebenso ist das Verhältnis zwischen Eisengehalt der Lsg. und der Mischkrystalle nicht genau bekannt, weil es bis jetzt unerklärte Schwankungen zeigt. (ZP. **10**. 145—64. 16/8. [Juni.] Labor. LEIDEN.) NERNST.

W. Stortenbeker, *Über die Chlorjodverbindungen, namentlich in Beziehung zum Raoult'schen Gesetz.* Die thermischen Thaten der vom Vf. (**89**. I. 313) dargestellten Chlorjodverbb. sind folgende:

Molekularwärme von fl. JCl	25,58 cal.
Molekularwärme der α-Modifikation	13,44 „
Molekularwärme der β-Modifikation	13,76 „
Molekulare Schmelzwärme der α-Modifikation	26,58 „
Molekulare Schmelzwärme der β-Modifikation	22,67 „
Umsetzungswärme der α- in die β-Modifikation	—203 „

Für in Eisessig, das es in reinem Zustande kaum angreift, gelöstes Monochlorid ergab sich das normale Molekulargewicht; eine Dissociation von 2JCl in $J_2 + Cl_2$ ist aber hierdurch natürlich nicht ausgeschlossen; Trichlorid scheint bei grofsen Verdd. ziemlich vollständig in $Cl_2 + JCl$ zu zerfallen. Verwendet man Monochlorid als Lösungsmittel und Chlor oder Jod als gelöste Substanzen, so erhält man mit dem VAN'T HOFF-RAOULT'schen Gesetze leidlich stimmende Zahlen. Doch hält Vf. ihre Anwendung im obigen Falle, wo die gelöste Substanz einen Bestandteil des Lösungsmittels bildet, nicht für unbedenklich u. meint, durch eine thermodynamische Unters. den Satz beweisen zu können, dafs nur unter der Voraussetzung, dafs das Lösungsmittel als Dampf bei der Schmelztemperatur sich nicht „merklich" (wo ist die Grenze? Der Ref.) dissociiert, die erwähnten Gesetze anwendbar seien. (ZP. **10**. 183—202. 16/8. [Juni.] Delft.) NERNST.

J. J. van Laar, *Zur Thermodynamik der elektrolytischen Dissociation.* Eine in einigen Punkten verallgemeinerte Behandlung des Dissociationsproblems von den bekannten Gesichtspunkten der Thermodynamik. (ZP. **10**. 242—54. 16/8. Heidelberg.) NERNST.

G. Tammann, *Über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen.* Zur Erklärung der Semipermeabilität betrachtete M. TRAUBE die Niederschlagsmembranen gleichsam als molekulare Siebe; die gröfseren Moleküle sollten zurückgehalten werden, während die kleineren hindurchschlüpften. Von OSTWALD (**90**. II. 572) wurde diese Anschauung auf die Elektrolyte übertragen; nur diejenigen können bei vollständiger Dissociation die Membran durchdringen, deren Ionen es einzeln vermögen.

Um die Berechtigung obiger Anschauungen zu prüfen, wurde die Diffusionsfähigkeit einer Anzahl Farbstoffe gegenüber Membranen von Gerbsäure und Leim, Ferrocyanzink und Ferrocyankupfer gemessen; von 17 Farbstoffen gingen 11 durch die erste, 7 durch die zweite und 5 durch die dritte. Nach TRAUBE's Porentheorie dürfte ein Molekül, welches durch das gröbste Sieb nicht diffundiert, auch durch die anderen nicht diffundieren; von dieser Regel aber kamen mehrere Ausnahmen vor. — Säuren diosmieren um so leichter durch Ferrocyankupfer, je stärker sie dissociiert sind; hauptsächlich also diosmieren hier jedenfalls die Ionen. Salze verhielten sich unregelmäfsig; die Regel, dafs für alle Salze, die ein Ion enthalten, welches nicht diosmiert, die Wand impermeabel ist, fand sich nicht bestätigt.

Vf. giebt daher die Porentheorie auf und sucht die Diffusionsfähigkeit auf Löslichkeitsverhältnisse zurückzuführen; ein Stoff vermag hiernach die Membran nur dann zu durchdringen, wenn er sich in ihr löst. Regeln für die Permeabilität lassen sich freilich noch nicht entwickeln, weil man über die gegenseitige Löslichkeit nichts vorhersagen kann. (ZP. **10**. 255—64. 16/8. [10/5.] Dorpat.) NERNST.

Anorganische Chemie.

Karl Ulsch, *Über die Wirkung des Eisenkupferpaares auf Nitrate und Nitrite in schwefelsaurer und chlorwasserstoffsaurer Lösung.* Im vorigen Jahre (**91**. II. 806)

hatte Vf. eine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von HNO_3 angegeben, die auf dem Prinzip des H-Defizits und auf der Thatsache beruhte, daſs beim Erwärmen einer Nitratlsg. mit H_2SO_4 und Fe-Pulver alle HNO_3 sehr rasch und vollständig zu NH_3 reduziert wird. Zur Anwendung gelangte verkupfertes Fe, wie es beim Übergieſsen von überschüssigem Fe-Pulver mit $CuSO_4$-Lsg. erhalten wird. Die Vermutung, daſs die H-Entw. durch das Metallgemisch eine vorwiegend elektrolytische sei, wurde durch die später angestellten Verss. bestätigt, gleichzeitig wurde beobachtet, daſs der Reduktionsprozeſs unter geeigneten Versuchsbedingungen schon bei gewöhnlicher Temp. in sehr kurzer Zeit beendet ist. Bei Abwesenheit von Cu bleibt die Wirkung des Fe jedoch auch in der Wärme unvollkommen. Nach der folgenden Versuchsanordnung gelang die exakte *Bestimmung der Salpetersäure* auſserordentlich einfach u. schnell: Das Zersetzungskölbchen wurde mit 3 g Fe-Pulver beschickt und mit dem Azotometer verb. Zur gleichzeitigen Verdrängung der Luft und Bildung eines Cu-Nd. wurden durch den Hahntrichter ca. 10 ccm einer Fl. eingelassen, die durch Lsg. von 100 g $CuSO_4$, $5H_2O$ und 30 ccm konz. H_2SO_4 zu 1 l bereitet war. Nach kräftigem Durchschütteln des Kolbens wurden noch ca. 2 ccm derselben Lsg. in Kölbchen gebracht, worauf man die Fl.-Reste im Hahntrichter mit einigen Kubikzentimetern der zu unters. Lsg. ins Kölbchen spülte und das bei erneutem Durchschütteln entw. Gas in das bisher mit W. gefüllte Meſsrohr treten lieſs. Die Entleerung des Kölbchens und die weitere Versuchsanstellung erfolgte, wie früher beschrieben (**91**. II. 806), nur mit dem Unterschiede, daſs die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurde. Sofort nach dem Einlassen der Probelsg. wurde der Inhalt des Kölbchens bis zum Aufhören der Gasentw. kräftig durchgeschüttelt, 3 g Fe-Pulver reichen für 20 Bestimmungen aus. — Resultate vorzüglich.

Weitere Verss. ergaben, daſs sich obiges Verf. mit gleichem Vorteil zur *Bestimmung von* N_2O_3 verwenden läſst. Alle N_2O_3 wird in H_2SO_4-Lsg. durch das Fe-Cu-Paar leicht und ohne Verlust zu NH_3 reduziert. Das H-Defizit berechnet sich nach folgenden Gleichungen:

$$2KNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + K_2SO_4;$$
$$2HNO_2 + H_{12} = 2NH_3 + 4H_2O;$$
$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

Das H-Defizit für 1 Mol. Nitrit beträgt demnach 8 Atome H. — Die Reduktion von N_2O_3 zu NH_3 ist vollständig, obwohl der Reduktion eine Zers. der N_2O_3 unter Entw. von NO vorausgeht. Sind nach Fällung des Cu bei Beginn einer Versuchsreihe Reste von konz. $FeSO_4$-Lsg. im Kolben, so tritt beim Einflieſsen der schwefelsauren Nitritlsg. die bekannte Dunkelfärbung ein, die beim Eintritt der H-Entw. sofort verschwindet. Es kann also auch das von $FeSO_4$-Lsg. absorbierte NO bei Ggw. von H_2SO_4 durch Einw. des Fe-Cu-Paares völlig zu NH_3 reduziert werden.

Ferner wurden Verss. wiederholt über den störenden Einfluſs von gröſseren Mengen von Chloriden auf die Nitrat- und solche neu angestellt bezügl. der Nitritbestimmung. Die Ggw. kleiner Mengen von Chloriden war ohne merklichen Einfluſs auf die Nitratbestimmung, einigermaſsen beträchtliche Mengen von Chloriden wirkten schon sehr störend ein. Dagegen zeigte sich, daſs die Reduktion von N_2O_3 selbst bei Ggw. sehr beträchtlicher Mengen von Chloriden quantitativ verläuft.

Der störende Einfluſs der Chloride bei der Nitratbestimmung, z. B. im Trinkwasser, lieſs sich zum Verschwinden bringen, als die Lsg. an $FeSO_4$ angereichert wurde durch Zusatz von $CuSO_4$ zur Probelsg. — *Nitratbestimmung bei Gegenwart von Chloriden:* In das Zers.-Kölbchen, das bereits 3 g Fe enthält, läſst man durch den Hahntrichter 10 ccm verd. H_2SO_4 (30 ccm konz. H_2SO_4 auf 1 l W.) einflieſsen, schüttelt gut durch, stellt die Verb. mit dem Gasmeſsrohr her, läſst noch ca. 2 ccm derselben Säure ein und spült sofort, ohne zu schütteln, die Säurereste zweimal mit

je ca. 5 ccm der Probelsg. in das Kölbchen. Letzteres setzt man, ohne zu schütteln, in ein Wasserbad von 60° ein u. erwärmt 2 Minuten lang. Jetzt erst schüttelt man weitere 2 Minuten gut durch und verfährt weiter wie gewöhnlich. Die Probelsgg. enthielten in 100 ccm 1 g $CuSO_4.5H_2O$ (10 ccm einer $CuSO_4.5H_2O$-Lsg. mit 100 g im Liter). — Resultate sehr gut. — In *Trinkwässern* ist eine getrennte Bestimmung von N_2O_3 u. N_2O_5 nach obigem Verf. nicht auszuführen. Bei Abwesenheit von Chloriden kann die Reduktion in der Kälte leicht ausgeführt werden, bei Ggw. von viel Chloriden mufs zur völligen Reduktion der Nitrate Erwärmung angewendet werden. Um Verluste an N_2O_3 zu vermeiden, wendet man das Verf. zur Nitratbestimmung bei Ggw. von Chloriden mit der Abänderung an, dafs man den Kölbcheninhalt ohne Erwärmen gerade bis zur Entfärbung durchschüttelt u. dann erst das Kölbchen in das Wasserbad setzt. Alsdann erhält man scharfe Resultate. — Will man N_2O_5 und N_2O_3 einzeln bestimmen, so ist N_2O_3 nach einem der bekannten Verff. direkt zu ermitteln und das H-Defizit von N_2O_5 und N_2O_3 zusammen. — Weitere Unterss. bezügl. der Wasseranalyse sollen demnächst mitgeteilt werden. (ZA. **31**. 392—404. Weihenstephan. Chem. Lab. d. k. landw. Centralschule.) HEFELMANN.

J. Mijers, *Die Konstitution des Chlorkalks beleuchtet durch die Dissociation dieser Verbindung.* Beim Erhitzen von Chlorkalk auf ca. 60° findet teilweise Dissociation statt, die beim Erkalten wieder zurückgeht. Bei höherer Temperatur findet nach Vf. folgende Zers. statt:

$$14Cl_2Ca(OH)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 11CaCl_2 + 2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 + 3O_2 + 12H_2O.$$

Die von LUNGE durch Überleiten von Cl_2O über $Ca(OH)_2$ erhaltene bleichende Substanz zerfällt schon bei 60° vollständig, dabei tritt aber kein Sauerstoff auf. In beiden Fällen bildet sich kein Cl_2O. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs 1. Chlorkalk und die LUNGE'sche Substanz nicht identisch sind, 2. die Formel des Chlorkalks $Cl_2Ca(OH)_2$ ist, 3. nur bei sehr niederen Temperaturen ein von Ätzkalk freier Chlorkalk dargestellt werden kann. (RPB. **11**. 76—83. 16/9. [Juni.] Hoorn.) MUHLERT.

G. H. Bailey und **Th. Lamb**, *Das Atomgewicht von Palladium.* (JCh. **61**. 745—53. — C. **92**. II. 350.) ARENDT.

H. B. Baker, *Die Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber.* (JCh. **61**. 728—36. — C. **92**. II. 205.) ARENDT.

W. R. Dunstan, *Eine Untersuchung der Bedingungen, unter denen eine Verbindung der Cyanide von Zink und Quecksilber eintritt, und der Zusammensetzung und Eigenschaften der resultierenden Doppelsalze.* (JCh. **61**. 666—89. — C. **92**. I. 696.) ARENDT.

Organische Chemie.

J. Walker, *Die Dissociationskonstanten organischer Säuren.* (JCh. **61**. 696 bis 717. — C. **92**. II. 352.) ARENDT.

T. Purdie und **J. W. Walker**, *Spaltung der Milchsäure in ihre optisch aktiven Komponenten.* (JCh. **61**. 754—65. — C. **92**. II. 352.) ARENDT.

J. Walker, *Darstellung von Alkyljodiden.* (JCh. **61**. 717—21. — C. **92**. II. 353.) ARENDT.

L. Barthe, *Synthesen mittels Cyanessig- und Cyanbernsteinsäureäther.* (An. [6.] **27**. 239—88. — C. **89**. I. 315. 505. 713; C. **89**. II. 788; C. **90**. II. 506; C. **91**. II. 293.) ARENDT.

J. Tcherniac, *Zur Geschichte des Rhodanacetons.* Da durch HANTZSCH und WEBER (**88**. 95) und durch ARAPIDES (**89**. I. 72) die Angaben vom Vf. und

R. HELLON über die Darst. und die Eigenschaften des Rhodanacetons in Zweifel gesetzt wurden, unterwarf Vf. die Frage einer erneuten Unters., wobei sich folgende Resultate ergaben: 1. Die nach der Methode von Vf. u. HELLON aus Rhodanbarium und Chloraceton darstellbare ölförmige Substanz ist echtes Rhodanaceton, $CH_2.CO.CH_2SCN$, und enthält unter normalen Bedingungen kein Methyloxythiazol. — 2. Die entgegengesetzte Auffassung von HANTZSCH und WEBER ist eine irrige. — 3. Die von ARAPIDES als Stütze der HANTZSCH'schen Anschauungen gewonnenen Resultate sind bezüglich des Rhodanacetons unrichtig. — Die Darstellungsmethode nach Vf. und HELLON beruht auf der erschöpfenden Wechselwirkung zwischen Monochloraceton und alkoh. Rhodanbarium (möglichst reine Materialien). Ist das Rhodanbarium vollständig zersetzt, so wird die Lsg. vom A. im Wasserbade befreit, der sirupöse Rückstand im zehnfachen Gewichte h. W. aufgenommen, nach 24 Stunden dekantiert, dann bis zur Ausscheidung der Hauptmenge des Öles eingedampft. Letzteres ist nach dem Trocknen im Vakuum analysenreines Rhodanaceton. — Das nach den Neuerungen von ARAPIDES dargestellte Öl enthielt nur 92,04% Rhodanaceton und war u. a. durch Rhodanwasserstoffsäure verunreinigt. — Entgegen den Angaben von ARAPIDES ist Rhodanaceton bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, indem ein Präparat selbst nach zehnjährigem Stehen, und obwohl es ziemlich viel W. angezogen hatte, Methyloxythiazol auch nicht spurweise enthielt. Ferner ist die Angabe unbegründet, dafs das ölige Rhodanaceton beim Erwärmen der wss. Lsg. mit etwas Salzsäure in das krystallisierte Oxythiazol übergehe. — Das Rhodanaceton wird schon von schwach alkalinischen Substanzen (Borax etc.) zersetzt und wurde daher von HANTZSCH und WEBER, welche diesen Körper mit Soda auszusalzen versuchten, übersehen. Das von diesen Forschern erhaltene Methyloxythiazol war das Produkt der ziemlich komplizierten Einw. der Soda auf das bereits gebildete Rhodanaceton. — Dafs ARAPIDES ein durch Oxythiazol verunreinigtes Rhodanaceton erhielt, liefse sich durch Verwendung von möglicherweise alkal. Chlorcalcium erklären. Besonders das geschmolzene Chlorcalcium enthält oft freien Kalk, und ein Teil Kalk kann nach Vf. mehr als das zwölffache an Gewicht zur Umsetzung bringen. (B. **25**. 2607—20. 19/9. [20/7.] Freiburg i. Br.) WACHTER.

J. Tcherniac, *Rhodanaceton, Bestimmung und Darstellung.* Qualitativ läfst sich Rhodanaceton dadurch nachweisen, dafs beim Vermischen einer möglichst konz. wss. Lsg. desselben mit gesättigter Sodalsg. bei 1% Rhodanacetongehalt sogleich Trübung u. Abscheidung eines zuerst farblosen, allmählich rotbraun werdenden Harzes eintritt. Bei weit unter 1% Gehalt färbt sich die Fl. nach kurzer Zeit gelb, und es tritt ein eigentümlicher erucaartiger Geruch auf. — Zur quantitativen Bestimmung des Rhodanacetons dient die Sodareaktion thermoanalytisch unter Anwendung des geeignet abgeänderten BECKMANN'schen Apparates. Als innerstes Gefäfs benutzt Vf. ein unten geschlossenes Rohr (Durchmesser 25 mm, Länge 12 cm) ohne seitliche Stutzen. Das in $^1/_{100}$ Grade geteilte Thermometer ist mittels eines in der Mitte durchschnittenen Korkes mit seitlichem Einschnitt für den Platinrührer in das Rohr eingesetzt. Das weite Batterieglas wird leer gelassen. In das innerste Rohr bringt man 25 ccm ca. 1%iger Rhodanacetonlsg. und hängt in das Batterieglas ein Reagensglas mit Normalsodalsg. Haben beide Lsgg. die gleiche Temperatur angenommen, so fügt man 1 ccm Normalsodalsg. mittels Pipette zum Rhodanaceton, setzt den Kork wieder auf, rührt um und beoabachtet den höchsten Stand des Quecksilberfadens. Der Prozentgehalt an Rhodanaceton ergiebt sich dann aus der Formel:

$$P = \frac{100\,000 \cdot D}{178 \cdot S}.$$

S = Substanz in mg; D = Mittel der Temperaturdifferenzen in $^1/_{100}$ Graden, P = Prozentgehalt an Rhodanaceton; 178 (Konstante) drückt in $^1/_{100}$ Graden die durch

0,25 g reinsten Rhodanacetons unter den obigen Bedingungen bewirkte Temperaturerhöhung aus. — Monochloraceton und Rhodanbarium reagieren, auch bei Ausschluſs von A., rasch und vollständig unter einander. Zum bequemen Durchschütteln der vorübergehend sehr zäh werdenden Reaktionsmasse fügt man in die starke Glasflasche einige massive Glaskugeln (Murmeln von ca. 10 g). Ist der Geruch nach Chloraceton vollständig verschwunden (nach 6—15 Stunden), behandelt man mit Ä., das äth. Extrakt mit etwas W. (Entfernung von gelöstem Rhodanbarium) destilliert Ä. ab (bei 40—50°), versetzt den Rückstand mit W. und dunstet schlieſslich letzteres bei 40—50° unter geringem Druck und Durchleiten von trockener CO_2 durch die Fl. ab. Das zurückbleibende Rhodanaceton ist annähernd rein (S berechnet 27,85%, gefunden 27,61%). — Rein erhält man *Rhodanaceton*, C_4H_5SNO (D_4°. 1,200, D_4^{20}. 1,18, Öl von kaum sichtbarer Crêmfarbe und merklichem Lichtbrechungsvermögen; dunkelt sehr langsam nach; l. in 14,3 Teilen W. von 15°, sll. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in PAe., ziemlich beständig gegen verd. Säuren) aus letzterem Präparat durch Lösen desselben in W. und Dest. aus dem Wasserbade bei 40—50° (nicht höher) im CO_2-Strome unter möglichst geringem Drucke. Das Destillat (ca. 0,7%ig) wird über H_2SO_4 im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. (B. **25**. 2621—26. 19/9. [25/7.] Freiburg i. Br.) WACHTER.

A. W. v. Hofmann und **F. Mahla**, *Über Diäthyldithiophosphinsäure, deren Salze und Derivate.* Beim näheren Studium des Verhaltens der Phosphine zu Schwefel fanden Vff., daſs nicht nur Triäthylphosphin (A. W. v. HOFMANN 1871), sondern auch Mono- und Diäthylphosphin mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff wohl definierte, meistens prächtig krystallisierende Schwefelverbb. eingehen. In vorliegender Arbeit veröffentlichen Verff. ihre Verss. mit Diäthylphosphin und Schwefel. Die Darst. der Phosphine geschah nach der ursprünglichen Vorschrift (1871. B. **4**. 430) durch Erhitzen (150°, 6 Stunden, Rohr) von Zinkoxyd, Jodphosphonium und Jodäthyl, und wurde so stets eine weiſs-krystallinische Reaktionsmasse erhalten. Die Dest. der Phosphine geschah in einem vollständig mit Wasserstoff gefüllten Apparate, der in der Reihefolge aus einem Wasserstoffentwickelungapparat mit Waschflasche, aus einem Zersetzungskolben mit Tropftrichter, aus einem ERLENMEYER'schen Kolben zum Zurückhalten des überdestillierten W., aus einer in einer umgestürzten Glasglocke befindlichen als Kondensationsapparat wirkenden vierschenklichen Glasröhre, an deren unterem vierten Schenkel ein Kolben als Rezipient angebracht ist, schlieſslich aus einer mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) beschickten Kugelröhre zur Absorption von kleinen Mengen durch den Wasserstoffstrom mit fortgeführten Monäthylphosphins. Da Diäthylphosphin und Schwefel schon in der Kälte unter Entzündung auf einander wirken, übergieſst man den Schwefel (22 g, 2 Atome) in einem Kölbchen mit Ä. und läſst dann mittels eines gut eingepaſsten Tropftrichters das Phosphin tropfenweise unter fortwährend gelindem Schütteln zufliefsen. Die obere Öffnung des Tropftrichters muſs wegen der Entzündbarkeit des Phosphins an der Luft mit einem Wasserstoffapparat verbunden werden. Wegen der heftigen Erwärmung ist Eiskühlung notwendig. Der Schwefel löst sich fast vollständig auf, und aus der filtrierten äth. Lsg. scheidet sich nach geringem Verdunsten des Ä. *Diäthyldithiophosphinsulfid*, $(C_2H_5)_2P.S.S.P(C_2H_5)_2$ (F. 105°, weiſse, harte, diamantglänzende, sechsseitige Säulen, resp. spitze Rhomboëder aus A., CS_2; unl. in W., l. in Schwefelammonium zu diäthyldithiophosphinsaurem Ammon, F. 193° s. u.), aus. Die ölige, noch Ä. enthaltende Mutterlauge ergab beim Behandeln mit wss. Ammoniak und Kochen noch eine Ausscheidung desselben Sulfids (F. 105°), ferner von Triäthylphosphinsulfid, $(C_2H_5)_3PS$ (F. 95°), und schlieſslich beim Eindampfen der Lsg. *diäthyldithiophosphinsaures Ammonium*, $(C_2H_5)_2PS.SNH_4$ (F. 193°, weiſs, ll. in W., A.). Aus diesem wurden gewonnen; a. *Diäthyldithiophosphinsäure*, $(C_2H_5)_2PS.SH$ (Öl, ll. in Ä., A., starke

Säure). — b. *Silbersalz*, $(C_2H_5)_2PS.SAg$ (weifse Nadeln, fast unl. in k. A.). — c. *Benzoyläther*, $(C_2H_5)_2PS.SCOC_6H_5$ (F. 54°, aus Bzl.). (B. **25**. 2436—44. 19/9. [22/7.] Berlin. I. Univ.-Lab. Nr. 890.) WACHTER.

A. Günther, G. de Chalmot und **B. Tollens**, *Über die Bildung von Furfurol aus Glykuronsäure und deren Derivaten sowie aus Eiweifsstoffen.* Das Glykuronsäureanhydrid giebt bei Dest. mit HCl 45,8—46,2% Furfurol; auch aus den Derivv. der Glykuronsäure, der Euxanthinsäure und der Urocholalsäure wurde Furfurol durch HCl gewonnen, und zwar 12,5%, resp. 17%. Es ist dadurch bewiesen, dafs die Glykuronsäure sich wie die Pentosen verhält. Bei Dest. von fast zur Trockne eingedampftem, normalem Harn mit HCl wurde eine deutliche Rk. auf Furfurol erhalten, von dem geringe Mengen gebildet worden waren. Aus Caseïn und aus Pferdefleischpulver, welches von Glykogen völlig frei war, wurden minimale Mengen Furfurol erhalten. Die Ggw. merklicher Mengen von Pentosegruppen in Eiweifs ist demnach ebensowenig bewiesen, wie die von Hexakohlehydraten. (B. **25**. 2569—72. 3/8.) BODL.

Heinrich Goldschmidt und **Eugen Zanoli**, *Über die Oxime des Furfurols, Thiophenaldehyds und Önanthols.* Von dem *Furfurol* ist bisher nur das *Synaldoxim* bekannt. Dasselbe, F. 89°, wurde durch Erwärmung einer alkoh. Furfurollsg. mit salzsaurem Hydroxylamin dargestellt. Als Synaldoxim gab es als Hauptprod. der Methylierung einen Stickstoffäther, $C_4H_3O.CH-N.CH_3$ (O). Derselbe krystallisiert aus W. und wasserhaltigem Ä., Bzl. oder Chlf. mit 1 Mol. W. und hat F. 56°; beim Stehen über H_2SO_4 im Vakuum verliert der Ä. W. und hat dann F. 91—92°. In äther. Lsg. vereinigt sich der Ä. mit HCl-Gas zu einem salzsauren Salze, wodurch seine Natur als Stickstoffäther bewiesen ist. Bei der Benzylierung des Furfuraldoxims hat WERNER (**90**. II. 343) zwei Körper erhalten, die er für isomer ansah; es ergab sich aber bei genauerer Unters., dafs der eine Körper, F. 63°, das Hydat (mit 1 Mol. W.) des bei 85° schm. *Benzyläthers* ist. Bei Vereinigung des Furfursynaldoxims in äther. Lsg. mit der berechneten Menge Phenylcyanat wurde das *Carbanilidofurfursynaldoxim*, $CH_3O.CH$ / $NOCONH.C_6H_5$, erhalten, welches bei 65° sintert und bei 72° unter Aufschäumen schmilzt. Durch Einw. von Natronlauge entstehen daraus Diphenylharnstoff, Furfursynaldoxim und Brenzschleimsäure. Wenn man zur Darst. des Additionsprod. von Cyanat und Furfursynaldoxim warme Lsgg. anwendet, so erhält man sechsseitige Tafeln vom F. 83°, deren Zus. noch nicht festgestellt ist, und aus diesen Prismen vom F. 98°, die die Zus. eines Carbanilidofurfuraldoxims haben. Auch dieser Körper zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Diphenylharnstoff und Furfuronitril, zuweilen aber geht der Körper in das bei 138° schm. *Carbanilidofurfurantialdoxim*, $C_4H_3O.CH$ / $C_6H_5NH.CO_2:N$, über. Die so erfolgte Umwandlung des Synaldoxims in das Antialdoxims läfst sich durch HCl nicht momentan bewerkstelligen, wohl aber erfolgt die Umlagerung des bei 98° schm. Carbanilidofurfuraldoxims in das Prod. vom F. 138°, wenn man die äther. Lsg. des ersteren mit Acetylchlorid versetzt und einige Tage stehen läfst. Mit p-Tolylcyanat giebt die Lsg. des Aldoxims in Ä. das bei 79—80°, aus wss. Ä. umkrystallisiert bei 96° schm. *Carbo-p-toluidofurfursynaldoxim*, und mit o-Tolylcyanat die bei 50° nach Umkrystallisation aus A. bei 65° schm. o-Tolylverbindung.

Wenn man Furfurol in eine stark alkal. Lsg. von Hydroxylamin einträgt und CO_2 bis zur Sättigung der Natronlauge einführt, so erhält man das bei 73—74° schm. *Furfurantialdoxim*, $C_4H_3O.CH$ / HON, dessen Molekulargewicht durch die Siedepunktsbe-

stimmung der äther. Lsg. festgestellt wurde. Durch Einleiten von HCl in die äther. Lsg. des Aldoxims wird das Synaldoxim erhalten; Gemische von diesem mit dem Antialdoxim schm. bei 49—60°. Mit Phenylcyanat giebt das Antialdoxim u. ebenso ein Gemisch dieses mit dem Synaldoxim das oben beschriebene Carbanilidofurfursynaldoxim, F. 138°. Mit p-Tolylcyanat dagegen giebt das Antialdoxim nur das bei 80°, resp. 96° schm. Carbo-p-toluidofurfursynaldoxim, u. dieselbe Umlagerung erfährt das Antialdoxim bei Behandlung mit o-Tolylcyanat. Das zum Vergleich geprüfte Verhalten der beiden Benzaldoxime gegen p-Tolylcyanat ergab, daſs jedes damit ein besonderes Additionsprodukt liefert. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Furfurantialdoxim wird ein Teil desselben in das Synaldoxim verwandelt. Bei der Methylierung des Furfurantialdoxims entsteht nicht wie bei den Antialdoximen der Benzolreihe nur ein Sauerstoffäther, sondern daneben auch der oben beschriebene Stickstoffäther.

Das *Thiophensynaldoxim*, $C_4H_3S.CH \atop \| \\ NOH$, hat F. 133°. Bei der Methylierung liefert es den bei 120° schm. Stickstoffmethyläther des Thiophensynaldoxims. Mit Phenylcyanat bildet Thiophensynaldoxim das bei 69—70° schm. *Carbanilidothiophensynaldoxim*; dasselbe verwandelt sich bei mehrmaliger Umkrystallisation aus w. A. in das bei 144° unter Zers. schm. *Carbanilidothiophenantialdoxim*. Das *Thiophenantialdoxim* wurde durch Eintragen von Thiophenaldehyd in eine stark alkal. Lsg. von Hydroxylamin und Abscheidung durch Natriumdicarbonat dargestellt. Dasselbe geht schon durch bloſses Liegen in das Synaldoxim über und noch leichter durch Einleitung von HCl-Gas in seine äther. Lsg. Mit Phenylcyanat giebt das Antialdoxim neben dem bei 69—70° schm. Carbanilidothiophensynaldoxim das *Carbanilidothiophenantialdoxim*, $C_6H_5NH.CO_2N \atop \| \\ C_4H_3S.CH$, F. 144°. Durch Behandlung des letzteren mit Natronlauge entsteht Anilin und Thiophenantialdoxim. Ebenso wie das Furfurantialdoxim wird auch das Thiophenantialdoxim durch Behandlung mit o-Tolylcyanat in ein Derivat der Syn-Reihe verwandelt. Es entsteht *Carbo-o-toluidothiophensynaldoxim*, F. 66° unter Zers., welches bei Behandlung mit Natronlauge o-Ditolylharnstoff, o-Toluidin, Thiophensynaldoxim und α-Thiophensäure lieferte.

Das durch Behandlung einer wss. Lsg. von Hydroxylamin mit Önanthol erhaltene *Önanthaldoxim* giebt bei der Alkylierung den *Önanthaldoxim-n-methyläther*, $C_6H_{13}.CH.N.CH_3 \atop \diagdown\!\diagup \\ O$, welcher beim Kochen mit H_2SO_4 in Önanthol und β-Methylhydroxylamin zerfällt. Beim Erhitzen des Ä. mit HJ entsteht Methylamin. Durch Benzylchlorid wird aus der alkoh. Lsg. von Önanthaldoxim und Natriumäthylat der *Önanthaldoxim-N-benzyläther*, F. 83°, abgeschieden, der beim Kochen mit H_2SO_4 in Önanthol und β-Benzylhydroxylamin zerfällt und beim Erhitzen mit HJ Benzylamin bildet. Es ist dadurch bewiesen, daſs das Önanthaldoxim ein Synaldoxim ist. Das Additionsprod. von Önanthaldoxim und Phenylcyanat zersetzt sich spontan unter Bildung von Diphenylharnstoff und Nitril.

Wird Önanthol mit Hydroxylamin in stark alkal. Lsg. zur Rk. gebracht u. das Prod. mit Natriumdicarbonat behandelt und mit Ä. extrahiert, so erhält man ein öliges Prod., aus dem festes Önanthaldoxim bei Behandlung der äther. Lsg. mit HCl, Auswaschen derselben mit Sodalsg. und Verdunsten des Ä. gewonnen wird. Es ist möglich, daſs das ölige Prod. Önanthantialdoxim ist; die Unters. dieses Prod. wird fortgesetzt. (B. **25**. 2573—96. Zürich. 3/8.) BODLÄNDER.

A. P. N. Franchimont, *Über die Pentacetate der Glykose.* Vf. findet bei erneuter Untersuchung des von ihm früher als Oktacetat einer Diglykose angesprochenen Produktes (Cr. **89**. 713), daſs dasselbe F. 134° hat und ebenso wie das von

Erwig und Königs (**89**. II. 250) erhaltene Acetat F. 112° ein Pentacetat der Glykose ist. Dasselbe existiert also in zwei isomeren Formen. Ersteres ist optisch inaktiv, letzteres rechtsdrehend u. in W. leichter löslich. (RPB. **11**. 106—11. 16/9. [Juni.] Leiden.) Muhlert.

A. E. Dixon, *Einwirkung von Brom auf Allylthiocarbimid.* (JCh. **61**. 545—50. — C. **92**. II. 211.) Arendt.

J. W. Brühl, *Über Dipropargyl und Benzol.* Die Molekularrefraktion des Dipropargyls wurde für K, Li, H_α und Na bestimmt. Die Molekularrefraktion für H_α und Na ist etwas höher, als der Formel mit zwei dreifachen Bindungen entspricht; die geringe Differenz wird wahrscheinlich durch die Verunreinigungen des leicht zersetzlichen Dipropargyls hervorgerufen. Die Dispersionskonstante $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_{Na}$ ist gleichfalls etwas, aber nur wenig gröfser, als bei Annahme von zwei Äthylenbindungen berechnet wurde. Unter der Annahme, dafs im Dipropargyl andere Bindungen als zwei dreifache und drei einfache vorliegen, ergeben sich weit gröfsere Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten. Die sprektrometrischen Konstanten sind beim Benzol gröfser, als beim Dipropargyl, und die Differenzen in Bezug auf die Molekularrefraktion nehmen vom roten zum violetten Teile des Spektrums stetig zu. (B. **25**. 2638—46. Heidelberg. 20/7.) Bodländer.

W. Königs und **Carl Mai**, *Über Kondensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen.* Im Anschlufs an die früheren Arbeiten über die Kondensationen von ungesättigten KW-stoffen mit einwertigen Phenolen (**90**. II. 956. 1009; **91**. II. 81. 410; **92**. I. 287) haben die Vff. die Kondensationen mit mehrwertigen Phenolen untersucht. Mit Hydrochinon kondensiert sich Amylen im Eg.-H_2SO_4-Gemisch zu *Diamylhydrochinon*, $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}$, F. 185°. Der Körper ist in Alkalien nicht l.; dafs er trotzdem zwei Hydroxylgruppen enthält, wurde durch Darst. des *Diacetyldiamylhydrochinons*, $(C_2H_3O)_2O.C_6H_2(C_5H_{11})_2$, F. 116°, sowie des *phenylcarbaminsauren Diamylhydrochinons*, $(C_6H_5NH.CO_2)_2C_6H_2(C_5H_{11})_2$, F. 248°, und des *Diamylchinons*, $O_2C_6H_2(C_5H_{11})_2$, F. 140°, bewiesen. Auch ergab die Darst. des *Hydrochinondiisoamyläthers*, $C_6H_4(OC_5H_{11})_2$, F. 65°, dafs in dem Kondensationsprod. die Gruppen C_5H_{11} nicht an die Hydroxylsauerstoffe des Hydrochinons gebunden sind.

Das *Diamylresorcin*, $(HO)_2C_6H_2(C_5H_{11})_2$, hat F. 89° und ist in Alkalien, nicht aber in Alkalicarbonaten l. Das Diacetat hat ebenfalls F. 89°. Das *Diamylbrenzcatechin*, F. 60°, l. sich nicht in Alkalien. Pyrogallol kondensiert sich nur mit zwei Mol. Amylen; das *Diamylpyrogallol*, $(HO)_3C_6H(C_5H_{11})_2$, hat F. 90° und l. sich leicht in Ätzalkalien. Das Triacetat, $(C_2H_3O)_3C_6H(C_5H_{11})_2$, schm. bei 145°.

Um aus dem *Tetrahydronaphtalinphenol* das nicht hydrierte Naphtalinphenol darzustellen, wurde die Dest. im CO_2-Strome mit Bimsstein, sowie mit Zinkstaub und mit Bleioxyd erfolglos versucht. Der Methyläther, das *Tetrahydronaphtalinanisol*, $C_{10}H_{11}.C_6H_4.OCH_3$, F. 71°, spaltete ebenfalls nicht bei der Dest. mit Bimsstein oder mit Bleioxyd den Wasserstoff ab. Aus *m-Kresolbenzoläther* Anthrol oder Anthracen zu erhalten, gelang nicht, da der Körper gröfstenteils unter Abspaltung von m-Kresol zerfällt. Bei der Darst. von m-Kresolbenzoläthan entsteht als Nebenprod. das flüssige Distyrol, $C_{16}H_{16}$, F. 310°. (B. **25**. 2649—58. München. Lab. der Akad. der Wissenschaften. 19/9. [10/8.].) Bodländer.

G. Ciamician u. **P. Silber**, *Derivate des Hydrochinons, Resorcins und Phloroglucins. Einwirkung von Chlor auf Dimethylhydrochinon.* Von den Produkten der Einw. von Chlor auf Dimethylhydrochinon sind seit lange durch Habermann eine Dichlor- und eine Tetrachlorverb. bekannt. Vff. haben die Unters. wieder aufgenommen, um ein Trichlordimethylhydrochinon darzustellen. Der Dimethyläther des

Hydrochinons wurde nach MÜHLHÄUSER leicht rein erhalten. Auf die Lsg. desselben in Eg. ließen Vff. Chlor einwirken, und zwar einmal bei niederer Temperatur, und dann ohne abzukühlen. Nach dem ersten Verf. erhält man weiße Prismen von Dichlordimethylhydrochinon $C_8H_8Cl_2O_2$, F. 131°, das wahrscheinlich mit dem Präparate HABERMANN's, F. 126°, identisch ist. Behandelt man Dimethylhydrochinon in eisessigsaurer Lsg. mit Cl, ohne die Fl. abzukühlen, so erhält man ein Gemisch von drei- und vierfach gechlorten Substanzen, und außerdem entsteht Chloranil. Das Trichlordimethylhydrochinon ist in A. leichter löslich als die anderen Produkte und läßt sich auf diese Weise reinigen. Es bildet, nicht vollständig gereinigt, weiße, feine Nadeln, die bei 91° schm. Das Tetrachlordimethylhydrochinon schm. bei 146°, HABERMANN fand 153—154°.

Dimethyläther des Resorcins. Die Verb. wurde bereits früher von verschiedenen Forschern entweder durch Ätherifikation mit K-Methylsulfat oder durch Einw. von Jodmethyl dargestellt. Vff. fanden, daß nach ein und dem anderen Verf. Produkte erhalten werden, welche die von den Autoren angegebenen Eigenschaften besitzen u. doch weniger Oxymethyl enthalten, als die Formel verlangt.

Gelegentlich ihrer Arbeit über die Konstitution des Cotoins (**92**. I. 751) haben Vff. gezeigt, daß der Trimethyläther des Benzoylphloroglucins sich durch schm. Kali mit guter Ausbeute in Benzoësäure und in Trimethylphoroglucin spaltet. Im Besitz einer gewissen Menge Monobromtrimethylbenzoylphloroglucin untersuchten Vff., ob sich diese Verb. ebenso verhielte. Der Vers. fiel bejahend aus. Das flüchtige Prod. der Rk. besteht aus dem Trimethyläther des Bromphloroglucins, $C_6H_2Br(OCH_3)_3$. (Gz. **22**. II. 56—64. 7/8. Bologna.) SACHSSE.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Einwirkung kaustischer Alkalien auf die Dioxymethylengruppe im Isosafrol.* (Gz. **22**. II. 44—56. 7/8. — C. **92**. I. 988.) SACHSSE.

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, *Die Orthocyanbenzoësäure und ihre Bildung durch Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylchlorid.* Läßt man zu wss. Ammoniak (ca. 3 Mol. NH_3) bei guter Kühlung langsam Phtalylchlorid fließen und rührt so lange, bis alles bis auf etwa vorhandenes Phtalsäureanhydrid gel. ist, so fällt bei vorsichtigem Zusatz von Salzsäure eine Säure aus, welche Vff. als o-Cyanbenzoësäure erkannten. Zur Reinigung verreibt man sie mit W. u. Bariumcarbonat, filtriert u. fällt mit Salzsäure, trocknet zunächst möglichst scharf auf porösen Platten und schließlich bei 90—100°. Weißes, krystall. Pulver, F. zwischen 180—190°, dabei geht die o-Cyanbenzoësäure allmählich in Phtalimid (F. 230°) über. Bei längerem Kochen mit W. geht sie in saures phtalsaures Ammon über, bei vorsichtigem Auflösen in H_2SO_4 und Verd. mit W. geht sie in Phtalaminsäure über durch Aufnahme von 1 Mol. H_2O. Sie ist ll. in h. A., bei längerem Kochen findet Zers. statt, ll. in Aceton, Ä., swl. in Bzl. und PAe. Durch Erhitzen des Ag-Salzes mit Jodmethyl unter Druck erhält man den Methyläther, F. 50—51°, der Äthyläther hat F. 65—66°. Vff. schließen daraus, daß sich aus dem asymmetrischen Phtalylchlorid nicht das gewöhnliche Phtalimid oder das Diamid bilden, sondern die o-Cyanbenzoësäure, welche erst durch Umlagerung das Imid giebt, daß dieses symmetrischen Bau hat. Zur weiteren Stütze ihrer Ansicht führen Vff. an, daß der symmetrische Dimethyläther der Phtalsäure durch Einw. von Ammoniak in methylalkoholischer Lsg. in das gewöhnliche Diamid übergeht. (RPB. **11**. 84—102. 16/9. [Juni.] Delft. Amsterdam.) MUHLERT.

A. Peratoner, *Spaltung der Äther einiger Chlor-β-ketonsäuren durch verdünnte Schwefelsäure.* Durch Einw. von Kohlenstoffoxychlorid auf das Kupfersalz des Oxalessigäthers hat Vf. früher (**91**. I. 917) einen chlorierten Körper erhalten, der nach Behandlung mit verd. Schwefelsäure und dann mit Phenylhydrazin das der Monochlorbrenztraubensäure entsprechende Hydrazon gab, wobei die Ausbeute an chlorierter

Säure allerdings sehr gering war. Vf. suchte daher, den Chloroxalessigäther darzustellen und diesen dann nach der Gleichung:

$$COOC_2H_5.CO.CHCl.COOC_2H_5 + 2H_2O = COOH.CO.CH_2Cl + 2C_2H_5OH + CO_2$$

in Chlorbrenztraubensäure zu spalten. Das Resultat der Rk. zwischen Schwefelsäure und Chloroxalessigäther, sowie auf andere ähnliche Verbb. war indes anders als erwartet, bietet indes in anderer Beziehung ein gewisses Interesse.

Zur Darst. des Chloroxalessigäthers, $CO_2C_2H_5.CO.CHCl.CO_2C_2H_5$, läſst man am besten Sulfurylchlorid auf Oxalessigäther einwirken. Der Ä. geht als kaum geblich gefärbte Fl. bei 165° unter 120 mm Druck über, zers. sich aber leicht auch bei Aufbewahrung im Vakuum und muſs daher schnell verarbeitet werden. Bei Einw. von verd. Schwefelsäure spaltet er sich in Oxalsäure und Monochloressigsäure nach der Gleichung:

$$CO_2C_2H_5.CO.CHCl.CO_2C_2H_5 + 3H_2O = CO_2H.CO_2H + CH_2Cl.CO_2H + 2C_2H_5OH.$$

Nach diesen Resultaten kann man die früher gemachte Annahme, daſs die Chlorbrenztraubensäure aus einer Ketonspaltung des Chloroxalessigäthers hervorginge, nicht mehr aufrecht erhalten. Man muſs annehmen, daſs das Chlor des Kohlenstoffoxychlorids bei der Einwirkung auf den Oxalessigäther schon eine Spaltung im Molekül hervorruft.

Spaltung des Chloracetessigäthers. Die Bildung des Dichloracetons aus dem Dichloracetessigäther durch Säuren (vgl. CONRAD, A. **186**. 232) lieſs vermuten, daſs auch der Monochloräther unter ähnlichen Verhältnissen eine Ketonspaltung erfahren würde. Erhitzt man denselben mit verd. Schwefelsäure, so entwickelt sich viel CO_2, und es destilliert vollkommen farbloses Monochloraceton. Eine andere Probe des Monochloracetessigäthers, die zufällig längere Zeit schlecht verschlossen dagestanden hatte, setzte etwas Monochloressigsäure ab. Ein kleiner Teil des Monochloräthers erleidet also, vielleicht unter Mitwirkung von Feuchtigkeit und von etwas aus dem Monochloräther selbst stammender Salzsäure, die Säurespaltung.

Spaltung des Chlorbenzoylessigäthers, $C_6H_5.CO.CHCl.CO_2C_2H_5$. Derselbe wurde durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Benzoylessigäther erhalten. Er stellt eine fast farblose Fl. von stechendem Geruch dar, die unter 20 mm Druck bei 185—190° und unter 40 mm bei 191—195° sd. Duch Einw. von verdd. Säuren erhält man Chloracetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2Cl$, F. 57—58°. Daneben entsteht etwas Benzoësäure und Monochloressigsäure. (Gz. **22**. II. 37—44. 7/8. Palermo.) SACHSSE.

Otto Fischer, *Zur Kenntnis der Orthodiamine.* Die von dem Vf. u. L. SIEDER (**91**. I. 317) beschriebenen Kondensationsprodd. von Aldehyden u. monosubstituierten o-Diaminen geben sehr leicht zum Teil schon durch den Einfluſs des Luftsauerstoffes beim Umkrystallisieren Wasserstoff ab; es sind daher die früher als Dihydroderivate der Imidazole bezeichneten Körper zum Teil in Wirklichkeit Imidazole. Unentschieden bleibt es, ob die ersten Kondensationsprodd. wirklich hydrierte Anhydrobasen oder Benzylidenverbb. sind, ob also z. B. das aus Benzaldehyd und Phenyl-o-naphtylendiamin zuerst entstehende Prod. die Konstitution I oder II.

$$\text{I}\qquad C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\ N\\ |\\ C_6H_5\end{matrix}>CHC_6H_5, \qquad\qquad \text{II}\qquad C_{10}H_6<\begin{matrix}N:CHC_6H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix}$$

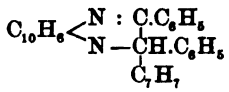
besitzt.

Friedrich Schuckmann, *Einwirkung von Aldehyden auf Phenyl-o-naphtylendiamin.* Das erste Kondensationsprod. bildet gelbe Krystalle vom F. 138° und wird durch häufiges Umkrystallisieren aus sd. A. in farblose, sternförmig gruppierte Nadeln

der Verb. $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\ \\ N.C_6H_5\end{matrix}>C.C_6H_5$, das *N-Phenylbenzenyl-α-β-naphtylendiamin*, übergeführt. Dasselbe hat F. 142—143°, ist eine beständige Base, und seine alkohol. Lsgg. zeigen blaue Fluoreszenz. — Das erste Kondensationsprod. des Diamins mit Salicylaldehyd bildet rote filzige Nadeln der Zus. $C_{23}H_{18}N_2O$ u. verwandelt sich beim Umkrystallisieren in *N-Phenyl-o-oxybenzenyl-α-β-naphtylendiamin*, $C_{23}H_{16}N_2O$; gelblichweiſse Blättchen vom F. 175—176°. Die drei Nitrobenzaldehyde geben mit dem Diamin ebenfalls zuerst braune oder rote Verbb., die sich schnell zu den helleren Anhydrobasen oxydieren. Die aus o-Nitrobenzaldehyd erhaltene Anhydrobase $C_{23}H_{16}N_3O_2$ hat F. 242°, die aus p- und m-Nitrobenzaldehyd resp. 238° und 209°. — Aus Cuminol u. dem Diamin wurde *N-Phenylisopropylbenzenyl-α-β-naphtylendiamin*, F. 136°, dargestellt.

E. Kübel, *Über p-Tolyl-a-naphtylendiamin.* Tolyl-β-naphtylamin wurde in das Benzolazo-β-naphtyltolylamin übergeführt u. dieses durch Reduktion mit Zinnchlorür in Eg.-Lsg. in *p-Tolyl-o-naphtylendiamin* verwandelt; dasselbe kondensiert sich mit CS_2 unter Bildung des Körpers $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\ N\\ |\\ C_7H_7\end{matrix}>CSH$, F. 307°, welches in Natronlauge l. ist und ein sehr unbeständiges, gut krystallisiertes Natriumsalz bildet. Das Kondensationsprod. mit *Benzaldehyd* geht durch Oxydation in die bei 155° schm. Anhydrobase $C_{24}H_{18}N_2$ über. Auch bei Kondensation mit *m-Nitrobenzaldehyd* findet Oxydation statt; die Anhydrobase $C_{34}H_{17}N_3O_2$ hat F. 197°. Das erste Kondensationsprod. mit Salicylaldehyd bildet rote Krystalle u. geht durch Oxydation in gelbgrüne Blättchen der bei 217° schm. Anhydrobase über. Bei Erhitzung des Diamins mit Benzoin auf 210° entsteht *N-Tolyldiphenylnaphtodihydrochinoxalin*, I, F. 173°, welches durch Oxydation mit Eisenchlorid in das Eisensalz der Azoniumbase, II, übergeht.

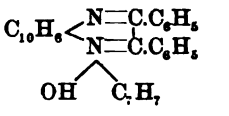
I



$$C_{10}H_6<\begin{matrix}N:C.C_6H_5\\ N-CH.C_6H_5\\ |\\ C_7H_7\end{matrix}$$

II

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\ N=C.C_6H_5\\ OH\quad C_7H_7\end{matrix}$$



Deren F. ist 197°, ihr Eisensalz hat die Zus. $C_{31}H_{23}N_2Cl + FeCl_3$, das Chlorid krystallisiert mit einem Mol. A. Dieselbe Azoniumbase, das *β-Tolyldiphenylacetohydronaphtazoniumhydroxyd* entsteht auch bei Erwärmung von konz. alkohol. Lsgg. von Benzil u. Tolyl-α-naphtylendiamin.

M. Woldenberg, *Über substituierte o-Phenylendiamine.* Beim Erhitzen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit Methylalkohol wurde ein Gemisch verschieden methylierter o-Phenylendiamine erhalten und aus diesem das *Tetramethyl-o-phenylendiamin* durch Acetylierung der niedrigeren Substitutionsprodd. und Destillation mit Wasserdampf isoliert.

Das aus dem Destillat erhaltene Öl hat K_{735}. 215—218° und ist mit dem durch Erhitzung von o-Phenylendiamin und Jodmethyl erhaltenen Körper identisch. Aus dem Destillationsrückstande des acetylierten Gemisches wurden bei 112° schm. Krystalle isoliert, die sich als *Methylphenylenäthenylamidin*, $C_9H_{10}N_2$, erwiesen, welches aus dem bei der Methylierung des Phenylendiamins entstandenen Monomethylphenylendiamin hervorgegangen war. Das Methylphenylenäthenylamidin wurde auch aus Phenylenäthenylamidin u. Jodmethyl erhalten; es bildet ein bei 254° schm. Jodmethylat. Das nach der etwas modifizierten Methode von Fischer und Busch (**91**. II. 817) dargestellte *Monomethyl-o-phenylendiamin* giebt mit Benzaldehyd ein bei 170—171° schm. Kondensationsprod. $C_{14}H_{13}N_2$, welches gegen Säuren sehr beständig

ist und deshalb als Anhydroverb. mit ringförmiger Atomverkettung aufgefafst wird. Das Kondensationsprod. mit o-Nitrobenzaldehyd, F. 114°, spaltet sich beim Kochen mit Säuren in seine Komponenten und ist deshalb als Benzylidenverbindung aufzufassen. Das gleiche gilt von dem bei 110—111° schm. Kondensationsprod. mit Salicylaldehyd, $C_{14}H_{14}N_2O$, welches aber durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. in die bei 164—165° schm. Verb. $C_{14}H_{12}N_2O$ übergeht; letztere wird beim Kochen mit Säuren nicht gespalten, ist also die entsprechende Anhydrobase.

Hinderikus Büsscher, *Einwirkung von Furoin auf o-Diamine.* Mit o-Phenylendiamin, *α-β*-Naphtylendiamin und 1,3,4-Toluylendiamin kondensiert sich Furoin und infolge gleichzeitiger Oxydation entstehen resp. *Difurylchinoxalin*, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, F. 134°, *Difurylnaphtochinoxalin*, $C_{20}H_{12}N_2O_2$, F. 147°, und *Difuryltoluchinoxalin*, $C_{17}H_{12}N_2O_2$, F. 176°. Bei Anwendung eines substituierten Diamins, des Phenylnaphtylendiamins, war Oxydation des Kondensationsproduktes nicht zu erwarten und es entsteht *N-Phenyldifurylnaphtodihydrochinoxalin*, $C_{26}H_{18}N_2O_2$, F. 176°. Durch Oxydation mit Eisenchlorid bildet sich daraus die Azoniumbase, $C_{26}H_{18}N_2O_2$, F. 160°. Auch p-Tolylnaphtylendiamin, F. 146—147°, kondensiert sich mit Furoin zu einem Dihydrochinoxalin, dem *N-Tolyldifurylnaphtodihydrochinoxalin*, $C_{27}H_{20}N_2O_2$, F. 186°. (B. **25**. 2826—46. 19/9. [15/8.] Erlangen. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

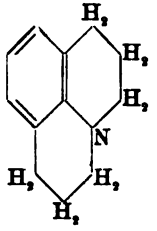
C. Paal und **A. Bodewig**, *Über die Einwirkung des o-Nitrobenzylchlorids auf Phenylhydrazin.* Durch Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf aromatische Amine werden ein oder zwei Aminwasserstoffatome durch den o-Nitrobenzylrest ersetzt. Bei der Rk. mit Phenylhydrazin konnten die Produkte I oder II entstehen.

I $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2.NH.NH.C_6H_5}$ II $C_6H_4<^{NO_2\ NH_2}_{CH_2.N.C_6H_5}$.

Die Verb. II, das *asymmetrische o-Nitrobenzylphenylhydrazin*, F. 72°, entsteht, wie vorauszusehen war, in gröfserer Menge bei Erhitzung einer alkoh. Lsg. von Phenylhydrazin mit Nitrobenzylchlorid; dessen Chlorhydrat hat F. 196—198°. Beim Kochen mit konz. Ameisensäure verwandelt sich die Base quantitativ in die *Formylverbindung* $C_6H_4<^{NO_2\ NH.COH}_{CH_2.N.C_6H_5}$, F. 141—142°. Diese wird durch vorsichtige Rk. mit Zinkstaub und HCl bei niedriger Temperatur in *o-Amidobenzylformylphenylhydrazin*, $C_{14}H_{15}N_3O$, F. 157°, übergeführt. Es gelang nicht, diese Verb. durch Erhitzen über ihren F. in das innere Anhydrid überzuführen und dadurch einen siebengliederigen Ring zu bilden. Die Reduktion der nicht formylierten Nitrobase ergab das *o-Amidobenzylphenylhydrazin*, $C_{13}H_{15}N_3$, F. 102°, K. 254°, identisch mit dem von BUSCH (**92**. I. 530) durch Reduktion von o-Nitrobenzylphenylnitrosamin hergestellten Körper.

Die Verb. I konnte nicht selbst gewonnen werden, wohl aber das aus dem Nitrosokörper durch nebenbei verlaufende Oxydation entstehende *o-Nitrophenylmethanaxobenzol*, $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2.N:N.C_6H_5}$, F. 154°, welches durch Zinkstaub und Eg. nicht zu dem erwarteten o-Amidobenzylhydrazobenzol, sondern zu einem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper $C_{13}H_{13}N_3$, F. 218—220°, reduziert wird, der nur schwach basische Eigenschaften besitzt und noch näher untersucht werden soll. — Obwohl auf 1 Mol. o-Nitrobenzylchlorid mindestens 2 Mol. Phenylhydrazin angewendet wurden, entstand doch als Nebenprodukt der Reaktion das *Bis-o-nitrobenzylphenylhydrazin*, $C_6H_5N<^{CH_2.C_6H_4.NO_2}_{NH.CH_2.C_6H_4.NO_2}$, F. 128. (B. **25**. 2896—2904. 19/9. [13/8.] Erlangen. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

G. Pinkus, *Über die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf einige aromatische Amine und Amide.* Beim Erhitzen von Formanilid mit überschüssigem Trimethylenchlorbromid wurde neben *Methenyldiphenylamidin*, $C_{13}H_{12}N_2$, eine Base $C_{12}H_{15}N$ erhalten. Nach dem Verhalten von deren Jodmethylat ist die Base eine Nitrilbase. Sie liefs sich auch in besserer Ausbeute aus Anilin und Trimethylenchlorbromid, sowie aus Methylanilin unter Abspaltung der Methylgruppe darstellen. Da auch Tetrahydrochinolin mit Trimethylenchlorbromid dieselbe Base bildet, so ist sie ein Abkömmling des Tetrahydrochinolins. Da Chlorallyltetrahydrochinolin von dem entsprechenden Salze der Base verschieden ist, so müssen auch die drei Kohlenstoffatome des zweiten Moleküls Trimethylenchlorbromid ringbildend eingetreten sein, und da nur Formo-p-toluid, nicht aber Formo-o-toluid ein Homologes der Base liefert, so ergiebt sich für diese die nebenstehende Konstitution und die Bezeichnung als *Julolidin*. Dasselbe wurde auch durch Reduktion von α-Keto-γ-oxy-julolin (vgl. Reissert **92**. I. 317) erhalten.

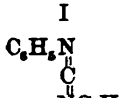


Das *Julolidin* hat F. 40° und destilliert unter teilweiser Zers. bei 280°, das Chlorhydrat hat F. 218°, das isomere Chlorallyltetrahydrochinolin F. 130—131°. Mit Oxydationsmitteln oder durch den Luftsauerstoff wird die Base und ihr Chlorhydrat intensiv blutrot gefärbt; es scheiden sich dabei purpurrote Nadeln ab, die sich allmählich entfärben. Ein Jodmethylat der Base $C_{12}H_{18}NJ$ hat F. 215°. Aus Formo-p-toluid und Trimethylenchlorbromid entsteht *p-Methyljulolidin*, das sich an der Luft rötet und mit Oxydationsmitteln dieselben Farbenerscheinungen wie das Julolidin zeigt. Mit Formo-o-toluid reagiert Trimethylenchlorbromid nicht, mit o-Toluidin entsteht eine Base der Formel $CH_2.C_6H_4N<\begin{matrix}C_3H_6X\\C_3H_6X\end{matrix}$, deren Chlorhydrat bei 185—186° schm., und in welcher X Chlor und Brom, aber nicht im einfachen atomistischen Verhältnis ist. Die Ringschliefsung erfolgt erst bei längerem Erhitzen, und es bildet sich *Tetrahydro-o-toluchinon*, K. 252° (vgl. Ziegler **88**. 580). *Thallin* (p-Methoxytetrahydrochinolin) giebt mit Trimethylenchlorbromid p-Methoxyjulolidin, eine flüssige Base, deren Chlorhydrat F. 188° hat. Eisenchlorid erzeugt in wss. Lsg. keine Rotfärbung. *Benzolsulfanilid* reagiert mit Trimethylenchlorbromid nicht. Aus der Einw. von Äthylenbromid auf Benzylamin konnte eine Base nicht erhalten werden. (B. **25**. 2798—2806. 19/9. [15/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Bodländer.

C. Schall und **S. Paschkowetzky**, *Über die Existenz von Raumisomeren bei Carbodiphenylimid und Carbodi-p-tolylimid.* Wenn man Carbodiphenylimid bei vermindertem Druck der Dest. unterwirft, so erhält man ein Destillat, dessen F. von dem Drucke, d. h. der Destillationstemperatur und dem Alter des Präparates abhängt, und dessen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung aus der DD. und E. der Lsg. in geschmolzenem Naphtalin für das Destillat die einfache Formel $C\,\vdots\,(NC_6H_5)_2$ ergab. Die bei verschiedenen Temperaturen schmelzenden Destillate lassen sich durch Behandlung mit Lg. oder mit Bzl. immer in zwei Anteile zerlegen, einen öligen, zähflüssigen Körper und eine aus w. Bzl. umkrystallisierbare bei 158—160° konstant schm. Substanz, deren Zus., DD. und Erniedrigung des E. von Naphtalin ergab, dafs ihr die einfache Formel $C\,\vdots\,(NC_6H_5)_2$ zukommt. Es mufs deshalb auch die mit ihr in den ursprünglichen Destillaten gemischte ölige Substanz, die sich nicht analysenrein herstellen liefs, weil sie sich bei der Dest. umwandelte und mit Lösungsmitteln zu verbinden schien, die gleiche Zus. und Molekulargröfse besitzen, und die beiden Modifikationen des Carbodiphenylimids müssen isomer sein. Die beiden Isomeren lassen sich in einander verwandeln. Das Öl geht, mit einem Tropfen abs. A. verrieben, in das bei 132—136° schm. Destillat über, aus welchen durch Lg. oder Bzl.

das bei 158—160° schm. Isomere gewonnen werden kann. Auch entsteht letzteres bei längerem Verweilen des Öles über H_2SO_4 bei Zimmertemperatur. Andererseits verwandelt sich das Produkt vom F. 158—160° bei längerer Erwärmung auf 110° in das Öl und bei der Dest. in ein Gemisch des Öles mit dem festen Körper. Das Öl geht bei kurzem Aufkochen der Lsg. in HCl-haltigem A. vollständig in Carbanilid, F. 237°, über, die Substanz vom F. 158—160° kann nur unvollständig und schwer in Carbanilid übergeführt werden. Daraus ergiebt sich, daſs die beiden Substanzen *raumisomer* sind, und die Vff. nehmen an, daſs die Phenylgruppen Nah- oder Fernstellung in den beiden Isomeren haben etwa nach Art des Schemas I und II.

I



II

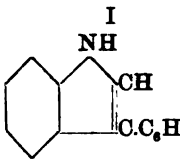
Es läge demnach eine neue Klasse von Raumisomeren des Stickstoffs vor, welche zwar ebenfalls Doppelbindung zwischen letzterem und dem Kohlenstoff, und zwar zweimal aufweisen, bei denen aber statt der beiden, an Kohlenstoff einfach gebundenen, verschiedenartigen Gruppen nur ein doppelt an letzterem geketteter Atomkomplex vorhanden ist.

Ähnliches gilt für das *Carbodi-p-tolylimid*. Durch Dest. bei Drucken, die von 10—35 mm variierten, wurden Destillate erhalten, deren F. von 48—60° schwankten. Auch diese Destillate lieſsen sich durch Behandlung mit Lg. in einen darin l. und einen darin unl. Bestandteil zerlegen. Letzterer hat F. 148—149°, aus wasserfreien Lösungsmitteln läſst er sich nicht zur Krystallisation bringen, wohl aber aus wasserhaltigen. Die Vff. nehmen an, daſs im letzteren Falle eine kleine Menge Ditolylharnstoff gebildet wird, deren Ggw. nötig ist, um die Krystallisation anzuregen. Der in Lg. l. Bestandteil hat F. 49—60°, durch Umkrystallisieren oder Destillieren läſst er sich nicht reinigen. Die DD. des Destillates und des Körpers vom F. 148—149° ergaben die nämliche Molekulargröſse $C_{15}H_{14}N_2$. Das bei 48—49° schm. Diimid wandelt sich beim Kochen der Lsgg. in HCl-haltigem A. mit Benzolzusatz schnell und vollständig in Ditolylharnstoff um, das bei 148—149° schm. Diimid dagegen nur spärlich und erst nach längerer Zeit. Auch das höher schm. Diimid giebt aber bei Auflösung in Eg., Kochen und Stehenlassen Ditolylharnstoff. Die Vff. nehmen an, daſs die im Gaszustande einheitlichen Carbodiimide bei der Abkühlung in die Isomeren zerfallen. Für die Dest. der Carbodiimide unter konstantem, vermindertem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre wurde ein Apparat angewandt, dessen Beschreibung und Zeichnung gegeben wird. (B. **25**. 2880—95. 19/9. [15/8.*] Zürich. Lab. von Merz.)

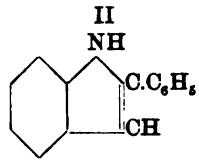
Bodländer.

Aug. Bischler, *Über die Entstehung einiger substituierter Indole*. E. Fischer und Schmidt (**88**. 751) haben nachgewiesen, daſs das von Möhlau (**88**. 405) aus Anilin und Phenacylbromid erhaltene Produkt nicht das erwartete β-Phenylindol, I, sondern α-Phenylindol, II, ist. Die von Fischer u. Schmidt hierfür gegebene Erklärung nimmt nicht auf die von Möhlau beobachtete intermediäre Bildung von Phenacylanilid, $C_6H_5.NH.CH_2.CO.C_6H_5$, Rücksicht. Der Vf. machte die Annahme, daſs das zum Kochen dienende Anilin mit dem Phenacylanilid unter Austritt von W. nach der Gleichung 1:

I



II



1. $C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_5 + H_2NC_6H_5 = C_6H_5.C(HN.C_6H_5) : CH.NH.C_6H_5$

2. $C_6H_5C(HN.C_6H_4\boxed{H}) : CH.\boxed{NH.C_6H_5} = C_6H_5.C(HN.C_6H_5) : CH$

ein zweites Zwischenprodukt bildet, welches unter Austritt des im Phenylacylanilid vorhandenen Anilinrestes nebst einem H vom eingetretenen Anilin nach Gleichung 2 unter Ringschliefsung in das Indol übergeht. Die Richtigkeit dieser Annahme konnte dadurch bewiesen werden, dafs α-Phenylindol auch beim Kochen von Phenylacyltoluid mit Anilin und andererseits substituierte Phenylindole beim Kochen von Phenacylanilid mit substituierten Anilinen entstehen.

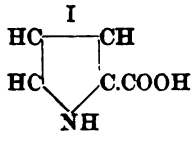
Zur Darst. der substituierten Phenacylanilide wurde Phenacylbromid in alkoh. Lsg. mit o- und p-Toluid und mit m-Chloranilid verrieben. Es entstanden so *Phenacyl-o-toluid*, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_7H_7$, F. 89°, F. der Acetylverb. 92°, *Phenacyl-p-toluid*, F. 127°, F. der Acetylverb. 89°, *Phenacyl-m-chloranilid*, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4Cl$, F. 138°, F. der Acetylverb. 82°. Vollkommen identisch ist das aus Phenacylanilid mit dem aus Phenacyl-o-toluid beim Kochen mit Anilin erhaltenen *Phenylindol*. Dessen Pikrat hat F. 127°, und die Nitrosoverb. F. 247—248°. Beim Kochen von Phenacylanilid und von Phenacyl-o-toluid mit o-Toluidin entsteht das nämliche *α-Phenyl-o-toluindol*, F. 118—119°, F. des Pikrats 126°, der Nitrosoverb. 232°. Aus Phenacyl-p-toluid und aus Phenacylanilid bildet sich beim Kochen mit p-Toluidin *α-Phenyl-p-toluindol*, F. 213°, dessen Pikrat bei 135° und dessen Nitrosoverb. bei 262° schm. Bei der Rk. von Phenacyl-m-chloranilid und von Phenacyl-o-toluid mit m-Chloranilin bildet sich ein Phenylchlorindol, das bei 181—182°, dessen Pikrat bei 127°, und dessen Nitrosoverb. bei 228—229° schm. Bei der letzteren Rk. entsteht daneben ein noch nicht näher untersuchtes, bei 104—105° schm. Präparat. (B. 25. 2860—79. 19/9. [13/8.] Zürich. Lab. von MERZ.) BODLÄNDER.

K. Auwers und **M. Siegfeld**, *Zur Kenntnis der Benziloxime.* (Vorläufige Mitteilung.) Um zum Nachweis der Strukturidentität der Benziloxime einer-, der Benzaldoxime andererseits weiteres Material beizutragen, nahmen die Vff. zunächst die Unters. der Monoxime des Benzils in Angriff. Bei Behandlung mit Anilin in alkoh.-essigsaurer Lsg. geben beide Oxime dasselbe *Benziloximanil*, $\begin{matrix} C_6H_5.C\text{——}C.C_6H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ N.OHN.C_6H_5 \end{matrix}$, F. 211—212°, wobei das α-Oxim leichter reagiert, als das β-Oxim. Die Acetylverb. hat F. 135—140° und konnte nur durch Behandlung des Oximanils mit Essigsäureanhydrid, nicht durch Einw. von Anilin auf die Acetylester der beiden Benzylmonoxime erhalten werden. Benziloximanil entsteht auch, wenn man Benzildianil mit salzsaurem Hydroxylamin stehen läfst. Auch bei der Herstellung des *Benziloxim-p-tolils*, F. 199—200°, reagiert das α-Oxim leichter als das γ-Oxim; dieselbe Verb. entsteht auch aus Benzilditolil und salzsaurem Hydroxylamin. Die Acetylverb. hat F. 120—121°. Mit Phenylhydrazin reagiert nur α-, nicht γ-Oxim unter Entstehung des bei 172—173° schm. *Oximhydrazons*, $\begin{matrix} C_6H_5.C\text{——}C.C_6H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ N.OHN.NHC_6H_5 \end{matrix}$. Benzilmonohydrazon giebt mit Hydroxylamin nur Triphenylosotriazon, F. 120—121°. Die Äthylverb. des Oximhydrazons hat F. 109°. (B. 25. 2597—99. Heidelberg. 4/8.) BODLÄNDER.

Angelo Angeli, *Affinitätskonstanten einiger Säuren der Pyrrol- und Indolreihe.* Vf. hat für die Pyrrol- und Indolcarbonsäuren die Dissociationskonstante nach der OSTWALD'schen Gleichung:

$$k = \frac{m^2}{(1 - m)\, v}$$

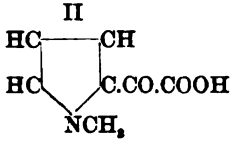
bestimmt (vergl. 88. 1523). Wie üblich, wird im Folgenden 100 k = K gesetzt. *α-Pyrrolcarbonsäure.* k = 0,00403. Die Säure entspricht den Monocarbonsäuren des Furans, Thiophens und Benzols. Wie die folgende Übersicht zeigt, ist die α-Pyrrolcarbonsäure von allen die schwächste:

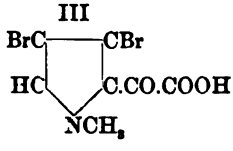


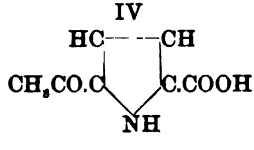
Brenzschleimsäure 0,0707 (OSTWALD), Benzoësäure 0,0060 (OSTWALD), α-Thiophensäure 0,0329 (BADER), α-Pyrrolcarbonsäure 0,0043 (ANGELI). Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich auf der Natur der Imidgruppe, die dem C-Atom, an welchem die Carboxylgruppe hängt, benachbart ist. Die Nachbarschaft des Sauerstoffes, wie in der Brenzschleimsäure, unterstützt die Carboxylgruppe. Die Pyrrolcarbonsäure ist umgekehrt stärker als die Picolinsäure (K = 0,0003 OSTWALD) und als die o-Amidobenzoësäure (K = 0,001?), wahrscheinlich weil das Pyridin und das Anilin ausgesprochen basische Eigenschaften besitzen, die dem Pyrrol fehlen.

Pyrrylglyoxylsäure (in dem obigen Schema für α-Pyrrolcarbonsäure wird C.COOH durch C.CO COOH ersetzt). Der Wert von K vermindert sich sehr stark mit dem Anwachsen der Verdünnung, was mit der Veränderlichkeit der Säure u. namentlich ihrer wss. Lsgg. an der Luft zusammenhängt. Jedenfalls ist dieselbe viel energischer als die α-Pyrrolcarbonsäure (K = 0,967 für v = 60 und K = 0,213 für v = 960, v das Volum Lsg., in dem 1 g-Molekül enthalten ist). Die Konstante ist jedenfalls gröfser als 0,967.

n-Methylpyrrolglyoxylsäure (vergl. das folgende Schema II) K = 2,7. Obgleich sich diese Säure nicht genau mit der α-Pyrrolcarbonsäure vergleichen läfst, weil man den Einfluſs des für den Imidwasserstoff substituierten Methyls nicht kennt, so ist doch augenscheinlich, dafs die Nachbarschaft des Carbonyls zum Carboxyl dieses unterstützt. *Dibrom-n-methylpyrrylglyoxylsäure* (vergl. III). Die Säure ist so stark, dafs sich der Wert der Konstante nicht berechnen läfst. Daraus geht der beträchtliche Einfluſs der beiden Bromatome auf die Energie der Säure hervor. α-Acetyl-α-pyrrolcarbonsäure (III).







K = 0,0305. Die Substitution eines H-Atoms in α-Stellung in der α-Pyrrolcarbonsäure durch Acetyl hat die Konstante um das 7,5-fache erhöht. Die α-Acetylsäure ist also viel stärker als die α-Pyrrolcarbonsäure, aber viel schwächer als die Pyrrylglyoxylsäure, wegen der gröfseren Entfernung des Carbonyls vom Carboxyl.

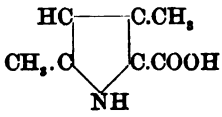
m-Dimethyl-α-pyrrolcarbonsäure (V). Die wss. Lsg. dieser Säure verändert sich so rasch, dafs kein konstanter Wert für K erhalten werden konnte. K. = 0,000215 bis 0,000150. *m-Dimethyl-β-pyrrolcarbonsäure* (VI). K = 0,000075. Man sollte eigentlich erwarten, dafs diese Säure wegen der gröfseren Entfernung der Imidgruppe vom Carboxyl besser leiten müfste als die vorausgehende isomere Säure. Die Konstante zeigt, dafs das Gegenteil der Fall ist. In der Pyridinreihe ist die schwächste unter den drei Isomeren diejenige, die das Carboxyl in α-Stellung enthält, nämlich die Picolinsäure, wie aus den folgenden Bestimmungen von K nach OSTWALD hervorgeht:

Picolinsäure 0,0003, Nikotinsäure 0,00137, Isonikotinsäure 0,00109.

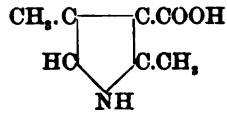
Bei den Pyrrolcarbonsäuren findet also eine Abschwächung im entgegengesetzten Sinne statt. Zu beachten ist hierbei die verschiedene Funktion des N in dem Pyrrol- u. Pyridinringe. In dem ersteren verhält sich der N indifferent, während der Pyridinring basische Eigenschaften besitzt.

p-Dimethyl-β-pyrrolcarbonsäure (VII). K = 0,00011.

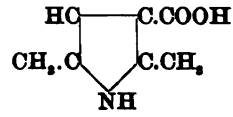
V



VI

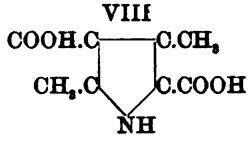


VII

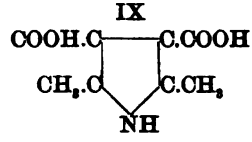


Pyrroldicarbonsäuren. m-Dimethylpyrroldicarbonsäure (VIII). K = 0,00213. *p-Dimethylpyrroldicarbonsäure* (IX). Die Säure ist so energisch, daſs sich der Wert der Konstante nicht ableiten lieſs.

VIII

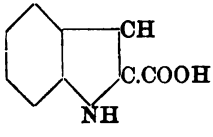


IX

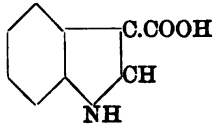


Indolcarbonsäuren. α-Indolcarbonsäure (X). K = 0,0177. Die Säure ist über viermal so stark als die Pyrrolcarbonsäure, als deren Derivat sie angesehen werden kann. Die Ggw. des negativen Radikals C_6H_4 hat die Konstante der α-Pyrrolcarbonsäure beträchtlich vermehrt. *β-Indolcarbonsäure* (XI). K = 0,00056. In Übereinstimmung mit dem, was bei der β-Pyrrolcarbonsäure gefunden wurde, ist auch diese Säure sehr schwach. Sie ist indes stärker als die β-Pyrrolcarbonsäure, weil sich auch in diesem Falle der Einfluſs des Phenylens merkbar macht. *β-Methyl-α-indolcarbonsäure* (XII). K = 0,0047. Die Nachbarschaft der Carboxylgruppe zur Methylgruppe hat eine Schwächung bewirkt, und die Konstante beträgt nur ca. den vierten Teil der Konstante der α-Indolcarbonsäure.

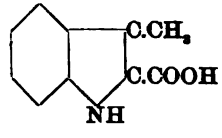
X



XI

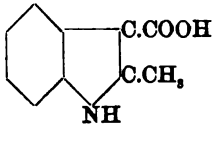


XII

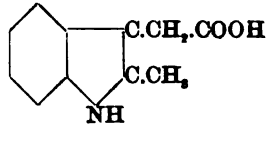


α-Methyl-β-indolcarbonsäure (XIII). K = 0,00013. *Methylindolessigsäure* (XIV). K. = 0,00215.

XIII



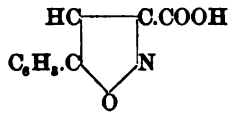
XIV



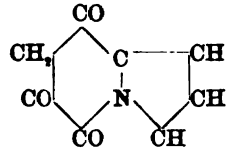
Den vorstehenden Messungen, die sich auf Pyrrol- und Indolcarbonsäure beziehen, läſst Vf. noch einige andere mit verschiedenen Säuren folgen:

Benzoylbrenztraubensäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.COOH$. K = 0,65. Die Konstante nimmt mit der Verdünnung zu, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daſs die Säure sich anfangs zum Teil in Form des Laktons vorfindet. *Phenylisoxazolsäure* (XV). K = 0,55. *Thenoylbrenztraubensäure*, $C_4H_3S.CO.CH_2.CO.COOH$. K = 0,46. *Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid* (XVI). K = 0,089. *Bromcitraconsäureanhydrid* (XVII). K = 1,49.

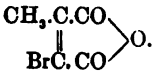
XV



XVI



XVII



Dibromacetylakrylsäure, $CH_2.CO.CBr{=}CBr.COOH$. K = 0,0061. *Apiolsäure*, $C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2).COOH$. *Apionketonsäure*, $C_6H(OCH_3)(O_2CH_2).CO.COOH$. K = 3,35. *Acetondicarbonsäure*, $CO(CH_2.COOH)_2$. K = 0,079. (Gz. **22**. II. 1—31. 7/8. Bologna.) SACHSSE.

Edward M. Chaplin, *Über einige Hydrazide der Camphersäure.* Das *Campherylphenylhydrazin*, $C_{18}H_{20}N_2O_2$, F. 118°, welches HALLER (**92**. II. 292) durch Erhitzen von Camphersäuremethylester mit Phenylhydrazin erhalten hat, stellte der Vf. direkt aus Camphersäureanhydrid und aus Camphersäure selbst dar. Die Verb. giebt mit H_2SO_4 und Eisenchlorid die Hydrazidreaktion nicht. In Alkalien ist sie wenig l., wird aber, damit gekocht, in eine Säure verwandelt, welche beim Übersättigen mit verd. H_2SO_4 ausfällt und aus Chlf. gut krystallisiert. Die durch Aufnahme von 2 Mol. W. entstandene Säure $C_{16}H_{24}N_2O_4$ hat F. 91—92°, wird bei längerem Erhitzen auf 108° in das Hydrazin zurückverwandelt u. bei mehrstündigem Kochen mit Alkali unter Rückbildung von Camphersäure zersetzt. Durch salpetrige Säure entsteht aus dem Campherylphenylhydrazin in der Kälte die bei 157° schm. Mononitroverb., in der Wärme die bei 192° schm. Dinitroverb. Beim mehrstündigen Kochen des Campherylphenylhydrazins mit der $2^1/_2$-fachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht die bei 107° schm. Acetylverb. $C_{16}H_{19}N_2O_2(C_2H_3O)$. Aus p-Tolylhydrazin und Camphersäureanhydrid entsteht zunächst eine Verb. $C_{17}H_{24}N_2O_3$, F. 193°, die der Vf. als Analogon der Phenylhydrazinphtalsäure auffaßt, und der er die Formel $C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CO.N_2H_2.C_6H_4CH_3\\COOH\end{matrix}$ einer p-Tolylhydrazincamphersäure beilegt. Die Säure zeigt die Hydrazidreaktion und verwandelt sich bei 200° in das *Campheryl-p-tolylhydrazin*, $C_{17}H_{22}N_2O_2$, F. 146°. (B. **25**. 2565—68. Würzburg. 3/8.) BODLÄNDER.

P. T. Cleve, *Über 1,2-Dicyannaphtalin und 1,2-Naphtalindicarbonsäure.* Beim Erhitzen von 1,2-naphtalinchlorsulfosaurem Kalium (**92**. I. 202) mit entwässertem Blutlaugensalz unter Durchleiten eines raschen CO_2-Stromes resultiert *1,2-Dicyannaphtalin*, $C_{10}H_6(CN)_2$ (F. 190°, farblose Nadeln aus Amylalkohol oder Bzl., wl. in A., l. in Chlf., Bzl., Eg., Amylalkohol). Dasselbe liefert: 1. das *Dioximimid (I) der Naphtalindicarbonsäure* (F. 260°, gelbliches, krystallinisches Pulver, spurenweise l. in A., Bzl., Chlf.), durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) u. Natriumcarbonat (1 Mol.) (wss. Lsgg.). Aus letzterem entsteht beim Erwärmen mit Acetanhydrid das *Diacetylderivat* (II) (F. 213°, mkr. Nadeln aus A.). — 2. *1,2-Naphtalindicarbonsäure*, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ (F. 175° unter Übergang in das Anhydrid, kleine Krystalle, zll. in h. W., wl. in k. W.), durch Erhitzen der Dicyanverb. mit Kalilauge u. Amylalkohol etc. — Salze derselben: a. *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6(CO_2K)_2$ (sll. Tafeln), giebt bei Essigsäurezusatz das wl. krystall. Salz der Zus. $C_{10}H_6(CO_2H)_2 + C_{10}H_6(CO_2K)(CO_2H) + 4H_2O$. — b. *Natriumsalz* (sll.), giebt bei $C_2H_4O_2$-Zusatz das wl. Salz $C_{10}H_6(CO_2H)_2 + C_{10}H_6(CO_2Na)(CO_2H) + 4H_2O$. — c. *Calciumsalz*, $C_{10}H_6C_2O_4Ca + H_2O$, swl. Tafeln etc. — 3. *Anhydrid*, $C_{10}H_6(CO)_2O$ (F. 165°, farblose Nadeln durch Sublimation, ll. in Bzl., fast unl. in W.), aus der Säure durch Erhitzen. — 4. *Amid*, $C_{10}H_6(CONH_2)_2$ (F. 265° unter NH_3-Entw. und Übergang in das Imid, rhombische Tafeln, wl. in W.), aus Dicyannaphtalin durch Behandeln der alkoh. Lsg. mit Natronlauge, Zusatz von W. und Verjagen des A. — 5. *Imid*, $C_{10}H_6(C_2O_2NH)$ (F. 224°,

gelbe Nadeln, zll. in sd. Eg.), durch Erhitzen des Amids, giebt mit Resorcin und Zinkchlorid ein prachtvolles Fluoresceïn.

I

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}C(NOH)\\ \quad >NH\\ C(NOH)\end{array}\right.$$

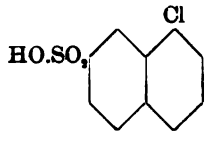
II

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}C(N.O.COCH_3)\\ \quad >NH\\ C(N.O.COCH_3)\end{array}\right. .$$

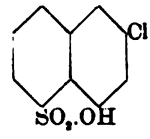
(B. **25**. 2475—79. 19/9. [23/7.] Upsala. Univ.-Lab.) WACHTER.

P. T. Cleve, *Beiträge zur Kenntnis der Monochlornaphtalinsulfosäuren.* Von den theoretisch möglichen α- und β-Chlorsulfosäuren (je 7) waren bisher sechs der α-Säuren und zwei der β-Säuren bekannt. Vf. stellte nun von den ersteren die noch fehlende 1 : 7 Säure und von dem β-Säuren die 2 : 5 und die 2 : 7 Säure dar. — Resultate: 1 : 7-Chlorsulfosäure (I), $C_{10}H_6Cl(SO_3H)$ (warzenähnliche Apparate aus Nadeln, ll.), aus 1 : 7-Amido- oder ϑ-säure mittels der SANDMEYER'schen Methode. — Derivate derselben: a. Kaliumsalz, ll. wasserfreie Nadeln. — b. Silbersalz, glänzende Blättchen, ll. — c. Bariumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + 3H_2O$, glänzende Blättchen, ll. in h. W. — d. Äthyläther (F. 90°, glatte Prismen aus A.). — e. Chlorid, $C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$ (F. 94°, groſse Krystalle, ll. in Bzl., CS_2). — f. Amid, $C_{10}H_6Cl.SO_2NH_2$ (F. 181°, Nadeln), aus dem Chlorid mittels alkoh. Ammoniak. — 2. 2 : 5-Chlorsulfosäure (II) (Tafeln aus konz. Lsg.), aus der 2 : 5-Amidosäure nach der SANDMEYER'-Methode. — Derivate: a. Kaliumsalz mit $1H_2O$, Nadeln, zll. — b. Natriumsalz mit $1H_2O$, ll. Nadeln. — c. Silbersalz, zl. Blättchen. — d. Calciumsalz mit $2H_2O$, wl., fettglänzende Schuppen. — e. Bariumsalz mit $2H_2O$, Nadeln in kugelförmigen Aggregaten, wl. — Äthyläther (F. 114,5°, Prismen aus A., zwl.). — g. Chlorid (F. 69°, ll. in Bzl., Chlf.). — h. Amid (F. 214°, silberglänzende Schuppen, zll. in sd. A.). — 3. 2 : 7-Chlorsulfosäure (III) mit $4H_2O$ (F. 68°, F. der wasserfreien Säure 118°, sechsseitige Tafeln aus konz. Lsg.), aus der F- oder Δ-Amidosäure mittels der SANDMEYER'schen Methode. — Derivate derselben: a. Kaliumsalz mit $1H_2O$, Nadeln, ll. in h. W., wl. in k. W. — b. Natriumsalz mit $1H_2O$(?), seideglänzende Nadeln. — c. Silbersalz, Blättchen, zl. in h. W. — d. Magnesiumsalz mit $8H_2O$, wl. Nadeln. — e. Calciumsalz mit $8H_2O$, zll. Tafeln. — f. Bariumsalz mit $1H_2O$, swl. Nadeln. — g. Methyläther (F. 89°, Krystalle, zl. in A.). — h. Äthyläther (F. 65°). — i. Chlorid (F. 86,5°, groſse Krystalle, ll. in Eg., Bzl., Chlf., CS_2). — k. Amid (F. 176°, mkr. Prismen, ll. in A.).

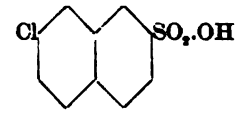
I



II



III

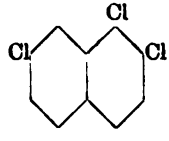


In einer Tabelle giebt Vf. eine Übersicht der FF. der Derivate der bisher bekannten Naphtalinmonochlorsulfosäuren. (B. **25**. 2479—84. 19/9. [23/7.] Upsala. Univ.-Lab.) WACHTER.

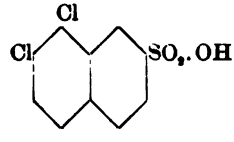
P. T. Cleve, *Über 2 : 1 : 7-Chlornitronaphtalinsulfosäure.* Durch Eintragen des Chlorids der 2 : 7-Chlorsulfosäure in abgekühlte rauchende Salpetersäure (D. 1,5) entsteht das Chlorid der 1 : 2 : 7-Säure neben in der Mutterlauge bleibenden sehr geringen Mengen eines anderen Chlorids (F. ca. 145°, nicht untersucht). Aus dem mittels $Ba(OH)_2$ aus dem Chlorid gewonnenen Bariumsalz, $(C_{10}H_5NO_2Cl.SO_3)_2Ba + 3H_2O$ (swl. asbestähnliche Nadeln), wurden Derivate der 1 : 2 : 7-Säure dargestellt. Solche sind u. a.: 1. Kaliumsalz, blaſsgelbliche Nadeln, ll. in sd. W., wl. in k. W.

— 2. Natriumsalz, ll. Nadeln. — 3. Calciumsalz mit $5H_2O$, glänzende Nadeln, ll. in h. W., wl. in k. W. — 4. Äthyläther, $C_{10}H_5.NO_2.Cl.SO_2C_2H_5$ (F. 184°, fast farblose, mkr. Nadeln, swl.). — 5. Chlorid, $C_{10}H_5.NO_2.Cl.SO_2Cl$ (F. 219°, hellgelbliche Nadeln, swl. in Eg., Chlf.). — 6. Amid, $C_{10}H_5.NO_2.Cl.SO_2NH_2$ (F. 247°, blafsgelbe, asbestähnliche Nadeln), aus dem Chlorid mittels alkoh. Ammoniaks. — 7. Der Körper $(C_{10}H_5NO_2Cl)_2S_2$ (F. 217°, wl. Nadeln), aus der Eisessiglsg. des Chlorids mittels HJ. — 8. *Amid* der *1 : 7-Amidonaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6NH_2SO_2NH_2$ (F. 180°, gelbliche Nadeln, ll. in A.), aus obigem Amid mittels HJ. — 9. Trichlornaphtalin (I) (F. 75,5°, Krystallkörner, ll. in A., Eg.), aus dem 1 : 2 : 7-Chlorid (s. o.) mittels PCl_5; identisch mit ALEN's aus α-Nitro-2 : 7-disulfosäure (IV) gewonnenen Trichlornaphtalin. — 10. 1 : 2 : 7-Amidochlorsulfosäure, $C_{10}H_5.NH_2.Cl.SO_3H$ (mkr. rötliche Nadeln, zl. in sd. W.), aus dem Kaliumsalz (1.) durch Kochen mit $FeSO_4$ und KOH. — Das Kaliumsalz der letzteren giebt beim Erhitzen mit Cu_2Cl_2, HCl und KNO_2 die 1 : 2 : 7-Dichlorsulfosäure, $C_{10}H_5Cl_2.SO_3H$, aus welcher zunächst das Chlorid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$ (F. 124°, Nadeln aus Eg., Bzl., Chlf.), und aus diesem mittels Barytwasser das Bariumsalz (mit $3H_2O$, Nadeln, swl. in sd. W.) dargestellt wurde. Weitere Derivate der 1 : 2 : 7-Dichlorsulfosäure: 1. Kaliumsalz, wl. Nadeln. — 2. Natriumsalz mit $^1/_2H_2O$, Nadeln, ll. in h. W. — 3. Silbersalz mit $1H_2O$, Nadeln, ll. in sd. W. — 4. Calciumsalz mit $2H_2O$, Nadeln, wl. in h. W. — 5. Äthyläther (F. 123°, Nadeln aus A.). — 6. Amid, $C_{10}H_5Cl_2.SO_2NH_2$ (F. 227°, mkr. Krystalle, wl. in A.). — Die 1 ; 2 : 7-Dichlorsulfosäure liefert bei der Hydrolyse (Dest. eines Gemenges ihres Kaliumsalzes und Phosphorsäure mit überhitztem Wasserdampf), 1 : 2-Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$ (F. 34°, farblose Blättchen), wonach für die Konstitution (II) und für die Nitrochlorsulfosäure die Konstitution (III) bewiesen ist.

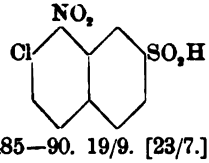
I



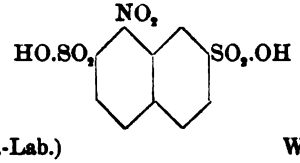
II



III



IV



(B. **25**. 2485—90. 19/9. [23/7.] Upsala. Univ.-Lab.) WACHTER.

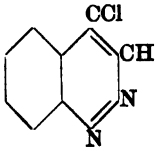
J. C. Hooker, *Konstitution der Lapachosäure.* (JCh. **61**. 611—50. — C. **92**. II. 219.) ARENDT.

N. Collie und **W. S. Myers**, *Die Darstellung von Pyridinderivaten aus dem Lakton der Triacetsäure.* (JCh. **61**. 721—28. — C. **92**. II. 363.) ARENDT.

L. Berend und **E. Thomas**, *Über Ketone der Chinolinreihe.* Von Ketonen der Chinolinreihe sind bis jetzt bekannt: das Methyloxychinolinketon, das Phenyloxychinolinketon, das Bz-1-benzoylchinaldin und das Bz-3-benzoylchinaldin. — Aus p-Benzoylanilin oder p-Amidobenzophenon entsteht leicht Benzoylchinolin, worüber L. BEREND später berichten wird. — Vff. erhielten mit kleinen Abänderungen nach der DÖBNER'schen Methode *p-Acetylchinaldin*, $C_{12}H_{11}NO$ (K. 318—320°, F. 92°, seidenglänzende Nadeln aus W., wl. in kalten W.), von welchem das *Platindoppelsalz* $(C_{12}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$ (gelbe, prismatische Nadeln, ll. in h. W.) u. das *Pikrat* $C_{12}H_{11}NO.C_6H_2OH(NO_2)_3$ (F. 208—211°, gelbe prismatische Nadeln aus h. W.), darge-

stellt wurden. Mit Phenylhydrazin giebt das p-Acetylchinolin ein Hydrazon (F. 193°, rötlichgelbe, prismatische Nadeln aus verd. A.). — Die Arbeit wird fortgesetzt. (B. **25**. 2548—49. 19/9. [15/8.] Kiel.) WACHTER.

Max Busch und **M. Klett**, *Über Cinnolinderivate.* Nach den Angaben von v. RICHTER (B. **16**. 677) wurde Oxycinnolin in der Absicht dargestellt, daraus Cinnolin zu gewinnen. Indessen gelang die Reduktion niemals ohne eine tiefgreifende Zers. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid wurde das Oxycinnolin in *Chlorcinnolin*, beistehende Formel, F. 79°, übergeführt. Das Chlor in dieser Verb. ist sehr reaktionsfähig u. wird nicht nur durch Alkalien, sondern auch durch Silbernitratlsg. und sogar durch W. gegen Hydroxyl ersetzt. Das Chlorcinnolin ist eine Base u. giebt mit Mineralsäuren beständige Salze, wie $C_8H_5N_2Cl.HCl$, F. 151°, $C_8H_5N_2Cl.HJ$ und $(C_8H_5N_2Cl.HCl)_2PtCl_4$. Mit Anilin reagiert Chlorcinnolin unter Bildung von *Anilidocinnolin*, $C_8H_5N_2.NH.C_6H_5$, F. 232°, mit p-Toluidin unter Bildung von *p-Toluidocinnolin*, $C_8H_5N_2.NH.C_6H_4.CH_3$, F. 215°, mit Natriumalkoholat unter Bildung von *Oxycinnolinäthyläther*, $C_8H_5N_2.OC_2H_5$, F. 106°. (B. **25**. 2847—53. 19/9. [15/8.*] Erlangen. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.



Max Busch, *Über eine neue Synthese von Keto- und Thiochinazolinen.* Durch Einw. von Phosgen oder CS_2 auf o-Amidobenzylamin und dessen Derivate entstehen Harnstoffe u. Thioharnstoffe von ringförmiger Struktur, wodurch eine neue Synthese von Chinazolinderivaten gegeben ist. Durch Versetzen der äther. Lsg. des o-Amidobenzylanilins mit einer Lsg. von Phosgen in Toluol entsteht *Phenyltetrahydroketochinazolin*, $C_6H_4<\overset{NH-CO}{CH_2-N.C_6H_5}$, F. 186—189°; der Körper ist nicht identisch mit dem von SÖDERBAUM und WIDMANN (**89**. II. 496; **90**. I. 260) beschriebenen Benzophenyldihydroacimiazin, welchem dieselbe Konstitution zugeschrieben wird und von beiden Verbb. verschieden ist das von PAAL und BODEWIG (**91**. I. 978) aus dem o-Nitrobenzyldiphenylharnstoff dargestellte Ketoprod. — Beim Erhitzen von o-Amidobenzylanilin mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 100° wurde Phenyltetrahydrothiochinazolin, $C_6H_4<\overset{NH-CO}{CH_2-N.C_6H_5}$, F. 245°, dargestellt. Die Entfernung des Schwefels durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd gelingt erst bei 150°, und es entsteht dabei das Phenyltetrahydroketochinazolin. Durch Reduktion mit einem groſsen Überschuſs von metallischem Natrium wird die Thioverbindung zu *Phenyltetrahydrochinazolin*, $C_6H_4<\overset{NH-CH_2}{CH_2-N.C_6H_5}$, F. 119°, reduziert.

In analoger Weise erfolgte die Darstellung von *p-Tolyltetrahydroketochinazolin*, $C_{15}H_{14}N_2O$, F. 218—220°, aus Phosgen u. o-Amidobenzyl-p-toluidin, des Thioderivates, $C_{15}H_{14}N_2S$, F. 235°, und des p-Tolyltetrahydrochinazolins, $C_{15}H_{16}N_2$, F. 127—128°; letzteres ist identisch mit dem Reduktionsprod. des p-Tolyldihydrochinazolins. Aus o-Amidobenzylamin u. CS_2 wurde *Tetrahydrothiochinazolin*, $C_6H_4<\overset{NH-CS}{CH_2-NH}$, F. 210 bis 212°, dargestellt; es ist indifferent gegen Säuren u. Alkalien. (B. **25**. 2853—60. 19/9. [15/8.] Erlangen. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

E. Drechsel und **Theodor Richard Krüger**, *Zur Kenntnis des Lysins.* Da die von Vff. begonnene Unters. über Lysin, $C_6H_{14}N_2O_2$, nicht mehr gemeinschaftlich fortgesetzt werden kann, werden die bis jetzt erhaltenen Resultate veröffentlicht. Aus Caseïn stammendes Chloroplatinat, $C_6H_{14}N_2O_2.H_2PtCl_6 + C_2H_6O$ (schön krystallisiert) wurde vom Krystallalkohol befreit und das Platin aus der Lsg. mittels

H_2S gefällt. Das resultierende *Lysindichlorhydrat*, $C_6H_{14}N_2O_2.2HCl$ (F. 217°), reagiert stark sauer, kann durch Erhitzen auf 130° nicht in das Monochlorhydrat umgewandelt werden und giebt nach Überführung in das Sulfat (schöne strahlige Massen) und genaues Ausfällen mit Barytwasser kein reines Lysin, sondern ein kohlensaures Salz desselben, vielleicht lysincarbaminsaures Lysin, $C_6H_{13}NO_2.NH.CO.O.H_2N.C_6H_{12}NO_2$ (braust mit HCl stark auf). Letzteres scheint im kohlensäurefreien Luftstrom CO_2 abzugeben. Entsprechend dem Verhalten der Leucine sollte Lysin bei Abspaltung von CO_2 Pentamethylendiamin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$, oder ein Isomeres desselben liefern; es konnte jedoch bis jetzt eine glatte Zers. desselben nicht erzielt werden. Lysin für sich erhitzt, lieferte unter Bräunung und Kohleabscheidung alkal. Dämpfe, und beim Erhitzen (261°) des Dichlorhydrates sublimierte NH_4Cl, und es entwichen HCl, H_2O und CO. Die in allen Fällen auftretenden basischen Produkte hatten einen eigentümlichen coniinähnlichen Geruch. Die Unters. wird fortgesetzt. (B. **25**. 2454—57. 19/9. [20/7.] Bern.) WACHTER.

Ernst Schmidt, *Über das Hyoscin (Scopolamin)*. Vf. wendet sich gegen die Bemerkungen A. LADENBURG's (**92**. II. 418) über die vom Vf. (**92**. II. 47) publizierte Abhandlung über das Scopolamin. Nach LADENBURG soll Vf. aus seinen Unterss. geschlossen haben, daſs die von LADENBURG gefundene Base (Hyoscin) nicht die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ besitzt, sondern mit Scopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4$, identisch ist. — Vf. führte jedoch nur den experimentellen Nachweis, daſs das von LADENBURG aus dem Hyoscyamussamen isolierte Präparat Hyoscin (Hyoscinum hydrobromicum-LADENBURG von E. MERCK und andere Handelspräparate) der Hauptmenge nach mit dem Scopolamin identisch ist. Die Möglichkeit der Existenz des Hyoscins hatte Vf. nicht ausgeschlossen, im Gegenteil dieselbe selbst hervorgehoben. Es giebt anatomisch kaum zu unterscheidende Duboisiablätter, welche Hyoscyamin, und andere, welche Scopolamin als Mydriaticum enthalten, so daſs Handelsorten mit Hyoscingehalt möglich sind. — Vf. wendet sich weiter gegen die Bemerkung LADENBURG's, Analysen, welche die Zus. des Pseudotropins beweisen, unterdrückt zu haben. — Die von LADENBURG für Hyoscingoldchlorid aus Hyoscyamussamen ermittelten Werte führen ungezwungen auch zu der Formel $C_{17}H_{21}NO_4.HCl + AuCl_3$. — Die Angaben des Vfs. wurden von O. HESSE (**92**. I. 819) bestätigt, welcher Forscher fand, daſs Pseudotropin (Spaltungsprodukt des Hyoscins) nicht nach $C_9H_{15}NO$, sondern nach der vom Vf. gefundenen Formel des Scopolins, $C_8H_{13}NO_2$, zusammengesetzt ist. HESSE will demnächst zeigen, daſs LADENBURG meist Werte erhielt, die vorzüglich zu der neuen Formel stimmen, und somit ein Hyoscin von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ nicht existiert. (B. **25**. 2601—7. 19/9. [4/8.] Marburg.) WACHTER.

J. H. H. Stroink jun., *Darstellung von gerbsaurem Chinin*. Das nach DE VRIJ (NedPh. 1891. Dezember) bereitete gerbsaure Chinin hat bei der Schwierigkeit, es gut auszuwaschen, leicht durch anhaftende Verunreinigungen einen unangenehm bitteren Geschmack. Um dies zu vermeiden, erhitzt Vf. nach dem Fällen bis zum Schmelzen des Nd., wobei die fremden Stoffe leicht von der Mutterlauge aufgenommen werden. Der erkaltete Kuchen liefert bei dem Verreiben ein lichtgelbes Pulver. (NedPh. **4**. 259—61. 16/9.) MUHLERT.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. R. Moritz u. **T. A. Glendinning**, *Über Diastasewirkung*. (JCh. **61**. 689—95. — C. **92**. II. 221.) ARENDT.

Berthelot und **G. André**, *Gärung des Blutes*. (An. [6.] **27**. 165—95. — C. **92**. I. 505.) ARENDT.

E. v. Sommaruga, *Über Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen.* Alle vom Vf. untersuchten Bakterienarten gaben bei günstigen Ernährungverhältnissen alkal. Stoffwechselprodukte; die Bildung von sauren Produkten im Sinne PETRUSCHKY's findet nicht statt. Die Menge der Stoffwechselprodukte wächst oder, was dasselbe sagt, die Existenzbedingungen für fakultative Aërobien sind günstigere, wenn in Bouillon oder Agar der Alkaligehalt ein kleinerer, in Gelatine dagegen ein mäfsig gröfserer ist. Die Zufuhr von Sauerstoff, besonders durch sauerstoffübertragende Substanzen, wie eine solche in kleinen Mengen angewendete Rosolsäure ist, steigert in Bouillon und Gelatine die Menge der Stoffwechselprodukte, ist somit für das Wachstum gewisser Mikroorganismen förderlich; in Agar hat Rosolsäure zumeist einen das Wachstum schädigenden Einfluſs. Die von LÖFFLER angegebene Färbung der Geifseln und Hüllen von Bakterien kann mit den Stoffwechselprodukten nicht in Zusammenhang gebracht werden, sondern es müssen die in den LÖFFLER'schen Beizen erforderlichen Zusätze von Alkali oder Säure mit der Ungleichartigkeit der Zus. des Hüllen- und Geifselprotoplasmas zusammenhängen. Die Hüllensubstanz kann somit nicht eine Verb. sein, sondern jeder Beize muſs ein anderes zusammengesetztes Protoplasma entsprechen. Nach der von WIESNER aufgestellten Theorie über die Elementarstruktur der lebenden Substanz muſs in den Plasomen, aus denen ähnlich sich verhaltende Mikroorganismen — reduzierend wirkende, indifferente — bestehen, die Anwesenheit gewisser gleicher Elementargruppen, d. h. Gruppen von NH, NH_2, COH etc. angenommen werden; in anderen, in ihrem Verhalten verschiedenen Mikroorganismen sind bezüglich des Vorkommens der Zahl, wohl auch der Lagerung solcher Gruppen im Plasom Unterschiede anzunehmen. (ZH. **12**. 273—97. 30/8. [30/4.] Wien. Lab. d. Prof. WEICHSELBAUM.) PROSKAUER.

R. Bitter, *Über die bakterienfeindlichen Stoffe tierischer Organe.* Vf. prüfte zuerst die HANKIN'schen Verss. (**90**. II. 563; **92**. I. 860) nach und konnte weder in der aus Lymphdrüsen oder Milz von Hunden und Kaninchen, noch auch aus Kalbsthymus hergestellten Lsg. jemals eine Abnahme der eingesäten Milzbrand- oder Typhusbacillen konstatieren. Vielmehr begann von Anfang an eine Vermehrung derselben. Es liefs sich also nach HANKIN kein bakterienfeindlicher Körper aus den Organen von Tieren isolieren. — Es folgte alsdann eine Nachprüfung der Verss. von CHRISTMAS, welcher aus Blutserum durch Alkoholfällung die bakterienfeindlichen Körper getrennt hatte. Vf. konnte diese Angaben bestätigen; die bakterienvernichtende Wirkung des durch A. geschiedenen und in W. gel. Körpers war bei 37° energischer, als bei Zimmertemperatur. Normales Serum wirkte jedoch, besonders Typhuskeimen gegenüber, noch stärker. — Um aus den Organen den bakterienfeindlichen Körper darzustellen, wurden dieselben mit Glycerin extrahiert und das Extrakt mit Ä. gefällt. Der Nd. wurde dann wieder mit W. aufgenommen. In der That entfalteten die Auszüge bakterienfeindliche Wirkungen; der bakterienfeindliche Körper scheint ein Eiweifskörper zu sein. Man kann die letzteren nicht mit den im Serum enthaltenen identifizieren oder gar annehmen, dafs die desinfizierende Kraft des Organauszuges nur dem Blute entstammt, denn selbst bei entbluteten Tieren war die Wirkung der Organauszüge nicht schwächer, wie bei den mit Ä. getöteten, deren Organe mit Blut gefüllt waren. Dafür spricht auch der Umstand, dafs man aus Kalbsthymus bakterienfeindliche Lsgg. gewinnen kann, deren Wirkung durch Erhitzen auf 65° oder durch viertägiges Stehen bei Zimmertemperatur erlöscht. (ZH. **12**. 329—47. Breslau. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

P. F. Frankland und **J. Mac Gregor**, *Die Vergärung von Arabinose durch den Bacillus aethaceticus.* (JCh. **61**. 737—45. — C. **92**. II. 532.) ARENDT.

Behring, *Untersuchungsergebnisse betreffend des Streptococcus longus.* LINGELSHEIM (**91**. II. 256) hatte auf Veranlassung des Vfs. eine Gruppierung der Strepto-

coccen nach ihrem Wachstum in Bouillon in Streptoc. brevis und longus gefunden. Im Verein mit Bör und Knorr wurde die Frage weiter verfolgt. Die Gruppe des Streptoc. longus läfst sich je nach dem Verhalten in frischen Bouillonkulturen wieder in mehrere Unterarten trennen. 1. Die Bouillon trübenden Streptoc. finden sich namentlich beim Erysipel, bei manchen Anginen und Phlegmonen. 2. Die Bouillon nicht trübenden zerfallen wieder in solche, a. welche einen schleimigen weichen Bodensatz bilden (bei manchen Phlegmonen, Pneumonieen, puerperalen Affektionen, Krankheiten der serösen Häute), b. welche Schüppchen oder Bröckchen bilden (bei Scharlach [Streptoc. conglomerat. Kurth, **91**. II. 581], schweren Pyämien), c. Streptoc., die sich zu grofsen Konvoluten zusammenballen und die Neigung haben, an der Glaswand zu haften (bis jetzt nur bei Pferdepneumonie). Die Streptococcen sind für weifse Mäuse um so mehr virulent, je mehr sie die Neigung zeigen, sich zusammenzuballen. Ein Tier, welches gegen denjenigen Streptococcus immun geworden ist, der für dasselbe am meisten virulent ist, hat auch gegen alle anderen Streptokokken Immunität erlangt. Vf. setzt seine Immunisierungsversuche fort, namentlich im Hinblick auf eine unter Militärpferden sehr häufig vorkommende Krankheit, die Pferdepneumonie. (CBk. **12**. 192—96. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) Prosk.

Eduard Spiegler, *Über das bakteriologische Verhalten des Thiophendijodids.* Während das Jodoform aufserhalb des Organismus für die meisten Mikroorganismen ganz unschädlich ist, besitzt das Thiophendijodid entwickelungshemmende Eigenschaften. Ganz besonders empfindlich gegen dasselbe sind auf allen Nährböden das Typhusbakterium, der Milzbrandbacillus, der Choleravibrio, sowie der Streptococcus pyogenes, in geringerem Mafse der Staphylococcus aureus und der Pyocyaneus. Am widerstandfähigsten zeigte sich der Mikrococcus prodigiosus. Es scheint, als ob das Thiophendijodid ganz besonders schädigend gegen Hyphomyceten wirke. Auf Wunden scheidet es, wie Jodoform, Jod ab, zeichnet sich aber vorteilhaft vor diesem durch seinen aromatischen Geruch aus. (CBk. **12**. 196—202. [25/6.] Wien. Hygien. Inst.) Proskauer.

H. W. Conn, *Isolierung eines „Lab"-Fermentes aus Bakterienkulturen.* Wenn gewisse Bakterien in Milch wachsen, erzeugen sie ein labähnliches und ein proteolytisches Ferment. Während Fermi (**92**. I. 218) das tryptische Ferment der Bakterien isolierte, gelang es Vf., das Labferment zu gewinnen. Dazu wird der Versuchsmikroorganismus in sterilisierte Milch geimpft und mehrere Tage darin wachsen gelassen (ca. 14 Tage lange), worauf man mit etwas sterilisiertem W. schüttelt, um das Geronnene zu zerteilen u. das Lab aufzulösen. Man filtriert durch Porzellanfilter u. schlägt durch A. die l. Fermente nieder. Wird das Filtrat mit Kochsalz gesättigt, so scheidet sich das Labferment als weifser Schaum auf der Oberfläche ab; letzterer wird abgeschöpft, vom Kochsalz durch Dialyse getrennt. Der getrocknete Schaum giebt keine Biuretreaktion. Ein solches Labferment liefert z. B. alle die Gelatine verflüssigenden Bakterienarten. Vf. untersuchte vornehmlich solche Bakterien, welche in der Milchwirtschaft eine Rolle spielen. Es scheint, als ob das Labferment besonders reichlich beim Wachsen der Mikroorganismen bei mäfsig niedriger Temperatur (20° C.) erzeugt werde, wogegen das proteolytische Ferment in gröfserer Masse bei Brüttemperatur sich bildet. Ersteres wird, je nach der Dauer der Einw. bei 63—75° zerstört. (CBk. **12**. 223—27. [17/5.] Middletown.) Proskauer.

Ed. v. Freudenreich, *Über die Durchlässigkeit der Chamberland'schen Filter für Bakterien.* Miquel (Manuel pratique d'Analyse des eaux 172; **88**. 556. 652. 729. 863. 910. 1037) hatte früher bereits nachgewiesen, dafs die Chamberlandkerzen keimfreies W. liefern. Andere Beobachter wieder hatten dargethan, dafs diese Filter nach einigen Tagen schon Bakterien durchlassen, und hatten dies auf die Fähigkeit der Bakterien zurückgeführt „durch die Poren der Filter hindurchzuwachsen" (**90**.

I. 720). Diese letztere Frage hat Vf. näher verfolgt. Als er Verss. mit Typhusbouillonkulturen anstellte, konnte ein Durchwachsen dieser Bakterien nicht konstatiert werden, da das Filtrat steril blieb. Es scheint dies aber daran gelegen zu haben, dafs diejenigen Nährfl., welche schon einmal Typhusbacillen ernährt haben, steril für diese sind. Dagegen zeigte es sich, dafs Wasserbakterien durch die Filterwände hindurchzuwachsen vermögen. Der Filterapparat kann aber sicher mindestens acht Tage lang keimfreies Wasser geben; er mufs nach dieser Zeit wieder gereinigt und sterilisiert werden. Auch darf die Temperatur des W. gewisse Grenzen nicht übersteigen, da die erwähnte Eigenschaft der Bakterien bei niederen Temperaturen geringer ist wie bei höheren. (CBk. 12. 240—47. [Ende Juni.] Bern. Bakt. Lab. der landw. Schule Rütli bei Bern.)
PROSKAUER.

Haffkine, *Die asiatische Cholera beim Meerschweinchen.* Um die Giftigkeit der Cholerabakterien zu steigern, brachte Vf. von der Oberfläche von Agar eine mehrfach tödliche Dosis in die Bauchhöhle eines Tieres, setzte dann diesen Erguſs mehrere Stunden lang der Luft aus und impfte damit andere Tiere. Hat das Gift mehrmals Tiere passiert, so wird es konstant, d. h. eine gewisse Menge tötet die Tiere in derselben Zeit. Um das Gift abzuschwächen, wurden die Choleravibrionen bei 39° unter fortwährendem Lüften gezüchtet. Da dieselben schnell absterben, so müssen sie alle 2—3 Tage auf frischen Nährboden übertragen werden. Das abgeschwächte Gift benutzte Vf. zur Schutzimpfung gegen asiatische Cholera. Nach vorhergehender Impfung mit demselben ins Unterhautzellgewebe ertragen die Meerschweinchen eine gleiche Impfung mit dem verstärkten Virus ohne Nachteil, und ein auf diese Weise doppelt geimpftes Tier ist gegen jede Impfung mit Choleragift geschützt, auch gegen die Infektion vom Magen aus nach vorhergehender Ruhigstellung desselben durch Opium. (Sém. 1992. Nr. 36; CBk. 12. 258—59.)
PROSKAUER.

M. v. Schreider, *Über Mischkulturen von Streptococcen und Diphtheriebacillen.* Mischkulturen von Diphtheriebacillen KOCH-LÖFFLER und Streptococcen wurden auf denselben Nährsubstraten mit 3—5% Traubenzucker und 2% Calciumcarbonat gezüchtet. Die Menge des zersetzten Zuckers erwies sich in den Reinkulturen und in den Mischkulturen (Diphtheritis u. Erysipelcocecn oder Pyogenes) beinahe als die nämliche. In allen Kulturen lieſsen sich vermittels der Jodoformreaktion Spuren von A. nachweisen. Flüchtige Säuren wurden in Form von Silbersalzen nur in so geringen Mengen gewonnen, dafs sich ihre Natur nicht genauer bestimmen liefs. Die Menge der Milchsäure blieb bei den Mischkulturen der Diphtheriebacillen beinahe die gleiche. Das aus Mischkulturen derselben mit Streptococcen gewonnene Zinklaktat drehte das polarisierte Licht nach links und enthielt 2 Mol. W., war also das der Fleischmilchsäure; aus den Kulturen des Milzbrandes und der pyogenen Streptococcen, wie aus den Reinkulturen der letzteren allein wurde die optisch inaktive Milchsäure erzielt. Diphtheriebacillen mit pyogenen oder Erysipelcoccen erzeugen die optisch inaktive Milchsäure entweder gar nicht, oder es entsteht die genannte Säure und zerfällt in Links- und Rechts-Milchsäure, wobei erstere von den Diphtheriebacillen konsumiert wird, so dafs nur die Fleischmilchsäure übrig bleibt.

Um die Toxalbumosen zu gewinnen, wurden die Kulturen durch PASTEUR-CHAMBERLAND'sche Filter in den Vakuumapparat von REKOWSKI u. DZIERZGOWSKI (92. II. 226) filtriert u. konzentriert u. aus dem eingeengten Filtrat die Albumosen mit A. gefällt. Der Nd. war viel giftiger, als der aus Reinkulturen von Diphtheriebacillen allein erhaltene; das letztere ist in noch bedeutenderem Mafse bei den aus den Coccen hergestelltem Nd. der Fall, denn Dosen von 0,5 g hatten bei Tieren nur vorübergehende Intoxikationserscheinungen bewirkt, während 0,4 g Nd. aus Mischkulturen ein 2½ kg schweres Kaninchen in 2 Stunden tötete. (CBk. 12. 289—92. [2/7.] Petersburg. Inst. f. exper. Med.)
PROSKAUER.

Alois Pick, *Über den Einfluſs des Weines auf die Entwickelung der Typhus- und Cholerabacillen.* Nach den Verss. erscheint es dem Vf. ratsam, zu empfehlen, daſs man zu Zeiten einer herrschenden Typhus- oder Choleraepidemie das Trinkwasser mit dem gleichen Volum Wein versetzt. Verfasser hat nach 24 Stunden in einem solchen W. keine Typhuskeime mehr gefunden; Choleravibrionen sollen schon nach $^1/_4$—$^1/_2$-stündigem Stehen zu Grunde gehen. (Vf. sagt nicht, ob er die Mischungen vor der Entnahme der Proben behufs Feststellung der Lebensfähigkeit der Mikroorganismen geschüttelt oder nur die klare Lsg. aus den oberen Schichten dazu verwendet hat. Es läſst sich ja annehmen, daſs die Cholera- und Typhusbacillen durch die Säure abgetötet werden, andererseits ist es aber auch nicht ausgeschlossen, daſs bei zu geringer Acidität die Bacillen nur ihre Bewegungsfähigkeit verlieren und zu Boden sinken, trotzdem aber noch entwickelungsfähig bleiben. D. Ref.) (CBk. **12**. 293—94. [30/7.] Wien.) PROSKAUER.

Ludwig Kamen, *Eine einfache Kulturschale für Anaëroben.* Vf. empfiehlt für Anaërobenkulturen eine flache Schale, deren breiter, innen 3 mm hoher Rand an zwei diametral gelegenen Stellen je einen nach innen nahezu bis zum Boden schief abfallenden, rinnenartigen Ausschliff besitzt, und die mit einer Deckelplatte mit zwei mit Ausschliffen korrespondierenden Öffnungen versehen ist. Durch Drehung der Platten kann man sowohl die Kommunikation mit der Auſsenluft herstellen, als auch abstellen. Der luftdichte Verschluſs wird durch Bestreichen der Ränder mit Vaseline bewirkt. Durch die Öffnungen verdrängt man die Luft durch Wasserstoffgas. (CBk. **12**. 296—98. [4/7.] Czernowitz.) PROSKAUER.

L. Heim, *Zur Technik des Nachweises der Choleravibrionen.* Um Choleravibrionen im W. nachzuweisen, bedient sich Vf. der von SCHOTTELIUS u. a. beobachteten Erscheinung, daſs diese Mikroorganismen in fl. Nährmedien nach der Oberfläche streben u. dort Häutchen bilden. Als Fl. wurde eine 0,5%ige Traubenzuckerlsg. benutzt mit 10% Pepton. sicc. WITTE, sowie Lsgg. von Fleischextrakt, welche eine Alkaleszenz von 7—8 ccm Normallauge besaſsen. Schlieſslich kamen noch 20-, 10-, 5,5%ige Harnlsgg. vom gleichen Alkaleszenzgrad zur Verwendung. Alle Proben wurden mit Cholera geimpft und bei Bruttemperatur gehalten. Nur die Bouillonkultur hatte die regelrechte Choleraoberfläche, alle anderen Gläschen waren getrübt u. zeigten eine mehr oder weniger reichliche, der Wahrnehmung des charakteristischen Häutchens ungünstige Schaumbildung. Darauf wurde $^1/_2$ l Leitungswasser mit Cholera infiziert und mit Fleischextraktpeptonlsg. in gleichem Volum versetzt. Die Probe gab das Cholerahäutchen beim Stehen im Brutschrank.

Diese u. noch weitere Verss. zeigten, daſs es nicht leicht ist, im W. die Cholerabakterien aufzufinden, selbst wenn sie sehr zahlreich sind, da die so häufig u. zahlreich vorkommenden peptonisierenden Arten rasch die Oberhand gewinnen. Am wenigsten Aussicht gewährt die direkte Plattenaussaat mit $^1/_2$—1 ccm W. Man wird daher derartige Unterss. immer auch mit gröſseren Wassermengen (0,25—0,5 l oder mehr), denen gewisse Nährsubstanzen zugesetzt sind, anzustellen haben. Für die Mitnahme zu Unterss. empfiehlt Vf. eine gröſsere Menge Pepton, das zusammen zu 5 g mit 2,5 g NaCl gemischt dem zu untersuchenden W. zugesetzt wird. Auch soll nach Vf. die Indolreaktion angewendet werden können.

Für die Choleradiagnose wird von der verdächtigen Ausleerung oder dem Darminhalt ein Schleimflöckchen entnommen, in möglichst dünner Schicht auf einem Deckgläschen ausgebreitet, mit Fuchsinlsg. gefärbt und mit Hilfe der Ölimmersion nach Vibrionen gefahndet. Gleichzeitig bringt man ein Schleimflöckchen auf ein anderes Deckglas, fügt einen Tropfen Bouillon hinzu u. betrachtet es im hängenden Tropfen. Zwei weitere Partikelchen werden in einem Röhrchen mit Bouillon und in Gelatine verteilt und letztere nebst einigen Verdd. zur Plattenkultur verwendet. (CBk. **12**. 353—60. 20/9. [19/8.] Würzburg.) PROSKAUER.

O. Löw, *Ein Beitrag zur Kenntnis der chem. Fähigkeiten der Bakterien.* Zu den Körpern, welche nicht giftig sind u. zur Ernährung der Bakterien untauglich gefunden wurden, gehört das Glyoxal, das Pinakon (Tetramethylglykol) u. das Äthylendiamin. Während das Aceton Ernährungsfähigkeit zeigte, besafs das Diacetonamin eine sehr geringe Fähigkeit, Bakterien zu ernähren. Ein Pilz, welcher sich in 0,5% Nährlsg. von formaldehydschwefligsaurem Natron fortpflanzte, entwickelte sich in den Lagg. obiger drei Verbb. nicht, während er in den Kontrollsgg. von Acetonitril, Methylalkohol, essigsaurem Natron und Kreatin sehr gut gedieh. Offenbar kann aus jenen drei Substanzen deshalb keine Eiweifsbildung stattfinden, weil bei derselben zunächst bestimmte Atomgruppen durch Oxydation und spaltende Thätigkeit (in einzelnen Fällen auch durch reduzierende Vorgänge) hergestellt werden, ehe die Eiweifsbildung beginnen kann. Nach der Theorie des Vfs. ist diejenige Atomgruppierung, welche bei der Eiweifsbildung zuerst hergestellt werden mufs, der Formaldehyd, resp. die damit isomere Gruppe CHOH. Diejenigen Substanzen, bei denen die Bildung dieser Gruppe auf grofse Schwierigkeiten stöfst, sind auch keine Nährstoffe. Verbb., in denen eine Anhäufung von Methylgruppen z. B. statthat, sind für die Ernährung der Bakterien unbrauchbar. So ist das Trimethylamin eine weit schlechtere Kohlenstoffquelle, als das Methylamin, und die Trimethylessigsäure müfste ein schlechterer Nährstoff sein, als die isomere normale Baldriansäure. (CBk. 12. 361—64. 20/9. [13/8.] München.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rubner, *Über einige wichtige Eigenschaften unserer Kleidungsstoffe.* Die Arbeit enthält Studien über die Dicke der Kleidungsstoffe unter verschiedenen Verhältnissen, wie z. B. unter Belastung, ferner über die Dicke der Kleidung selbst, über ihr Flächengewicht, ihr „spezifisches Gewicht" als Ausdruck für das Verhältnis ihrer festen Substanz zu der in ihr enthaltenen Luftmenge, dann über das Porenvolum der Kleidung. Die Kleiderluft enthält bei Arbeitsleistung bedeutend mehr CO_2, als bei Ruhe; im Mittel einiger Verss. betrug der CO_2-Überschufs über den Gehalt der CO_2 in der Zimmerluft bei Ruhe +0,28, bei Arbeit 0,67‰. Alsdann stellte Vf. Unterss. über das W. in den Kleidungsstoffen an und hauptsächlich darüber, inwieweit das kapillare W. bei den einzelnen Stoffarten die Poren gleichmäfsig oder ungleichmäfsig schliefst. Hinsichtlich der „minimalsten Wasserkapazität" stellte sich das Flanellgewebe am günstigsten, welches ebenso wie der Wollstoff früher eine ungünstige Stellung einnahm, da man das nach der Benetzung vorhandene W. immer auf die Gewichtsmenge, nicht, wie es Vf. für richtiger hält, auf das Volum der Stoffe bezog. Nur 13% der Poren sind bei voller Benetzung mit W. gefüllt, u. 87% bleiben für die Luftzirkulation frei; selbst für den Fall der Kompression bleiben im Flanell immer noch $^2/_3$ des Porenvolums für die Zirkulation der Luft verfügbar. Ähnliche Zahlen liefert der Baumwollflanell. Wolle und Baumwolle schliefsen benetzt etwa über $^1/_4$ ihrer Poren, erheblich mehr W. nimmt Seidentrikot auf, am wenigsten günstig gestaltet sich die Sache beim Leinentrikot, bei dem nach Durchnässung 57% des Porenvolums mit W. sich füllen. Dagegen stehen den Flanellstoffen die Trikotgewebe nahe bezüglich ihres Verhaltens zu W. Was die Adhäsion nasser Stoffe an die Haut anlangt, so bestimmte dieselbe der Vf. in der Weise, dafs er die Zugkraft gravimetrisch feststellte. Hierbei ergaben die Wollstoffe die günstigsten Verhältnisse. Wollflanell und Wolltrikot zeigten die geringste Adhäsion, während Seide u. Baumwolltrikot besser anklebte. Von erheblichem Einfluss auf das Haften scheint die Oberflächenbeschaffenheit, wie die Menge des in die Volumeinheit eingeschlossenen W. und die Gröfse der Poren zu sein. Die Geschmeidigkeit wird durch die Be-

netzung am wenigsten bei Wolle, mehr bei Baumwolle, am meisten bei Seide verändert. (AH. **15**. 29—60.) PROSKAUER.

V. Budde, *Versuche über die Verunreinigung der Luft in bewohnten Räumen durch undichte Fufsböden bei verschiedenen Modalitäten der Lufterneuerung.* Vf. stellte fest, dafs seine Ventilationsanordnung, bei der die „natürliche" Ventilation durch das Fenster u. die Thür so weit als möglich sistiert war, während die Lufteinströmung durch den Frischluftkanal entweder völlig aufgehoben oder doch viel geringer als die Luftabsaugung war, nicht im stande gewesen ist, das Gleichgewicht zwischen der im Zimmer produzierten und mit der eingeströmten Luft zugeführten CO_2-Menge auf der einen Seite und der mit der abgesaugten Luft entfernten CO_2-Menge auf der anderen Seite Stand zu halten, obzwar die das Zimmer durchströmende Luftmenge bei den meisten Versuchen verhältnismäfsig grofs gewesen ist. Am gröfsten war das Mifsverhältnis bei den Verss., bei denen ein bedeutender Unterdruck im Zimmer die Einsaugung einer mehr oder weniger reichlichen Menge CO_2 durch den undichten Fufsboden bewirkt hatte. Hier war der CO_2-Gehalt der Binnenluft weit über die in einem Krankenzimmer erlaubte Grenze emporgestiegen. Man ist daher nicht berechtigt, den Ventilationseffekt nach der in einem gewissen Zeitraume durchgeströmten Luftmenge zu beurteilen; die Hauptsache ist vielmehr, dafs die eintretende Luft sich so vollständig als möglich im Raume ausbreitet, so dafs sie in der gröfstmöglichsten Ausdehnung den Bewohnern zugute kommt und ihre luftförmigen Emanationen durch den Abzugskanal entfernt. Dies erreicht man am besten dadurch, dafs man die Einströmung der CO_2 von unten her durch die Anwendung von impermeablen Fufsböden hindert oder wenigstens ein reines und desinfiziertes Zwischendeckenmaterial benutzt; aber jedenfalls ist es sehr wichtig, dafs der Unterdruck in dem ventilierten Raume, der eine Einsaugung von den im Zwischendeckenraume angesammelten luftförmigen Emanationen bewirken könnte, so klein als möglich wird. (ZH. **12**. 227—46. Kopenhagen.) PROSKAUER.

Hugo Laser, *Untersuchungen über Saprol, ein neues Desinfektionsmittel für Fäkalien.* Das Saprol (**92**. II. 580) giebt umsomehr von den in ihm enthaltenen Desinfizientien ab, je alkalischer die Fl. reagiert, was bei Fäkalien der Fall ist. Urin mit Saprol überschüttet, wird vor Zers. bewahrt: $^1/_2$ ccm Saprol schützt 250 ccm Urin in einer 13 cm hohen Schicht und 6 cm Durchmesser, wogegen Urin in flacher Ausdehnung von 20—21 cm Durchmesser u. 3—4 cm Höhe nur den dritten Teil Saprol brauchte. $^1/_2$% Saprol hatte in 24 Stunden Cholerafäzes, in 48 Stunden Typhusfäzes und 1 % in 24 Stunden letztere desinfiziert. Es genügt also 1% Saprol zur Desinfektion von Cholera- und Typhusfäzes. 25 ccm Saprol ferner genügten, um eine Klosettone mit Inhalt über 8 Tage geruchlos zu erhalten. (CBk. **12**. 229—40. [6/7.] Königsberg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

L. Adametz und **M. Wilckens**, *Milchwirtschaftliche Untersuchungen des tierphysiologischen Instituts der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.* Ein Teil dieser Unterss., welche sich auf molkerei-technischem Gebiete (Prüfung von Milchschleudern, Butterungsmethoden etc.) bewegten, war dem Studium der Frage gewidmet: *Verbesserung der Butterbeschaffenheit durch Zusatz von Bakterien und Hefereinkulturen zum Rahm.* Dieser Zusatz bestand teils aus QUIST'schen Milchsäurebakterien, teils aus Milchsäurebakterien, die ADAMETZ selbst aus besonders feinem Rahm gezüchtet hatte, teils aus Saccharom. lactis ADAMETZ, teils endlich aus Tyrothrix tenuis DUCLAUX. Durch den Zusatz von Milchsäurebakterien und Milchhefe zum Rahm u. Säuerung desselben wird die daraus gewonnene Butter wohlschmeckender und haltbarer, als ohne diesen Zusatz; sie bekommt den Geschmack von Süfsrahmbutter und verliert den Futtergeschmack, insbesondere nach Sauerfutter. Die durch Milchhefe erzeugte Milchzuckergärung kann durch Zusatz von Milchsäure-

bakterien zum Rahm unterdrückt werden, was wichtig ist für die Wirksamkeit von Säureweckern bei Rahmfehlern. (LSchw. 1892. 131; CBk. **12**. 98—99.) PROSKAUER.

J. Sebelien, *Ältere und neuere dänische Versuche über die Haltbarkeit der Milch und deren Vergröfserung durch Pasteurisieren.* Die Hauptresultate der neuen Verss. sind folgende: Die Haltbarkeit der Magermilch wird nur wenig vergröfsert durch das Pasteurisieren, wenn diesem eine Abkühlung nicht nachfolgt. Es ist für die Haltbarkeit der pasteurisierten Milch besonders schädlich, wenn dieselbe längere Zeit bei 30—50° C. verweilt. Das Pasteurisieren bei 70—75° und nachfolgendes Kühlen auf 25° oder noch weniger vergröfsern die Haltbarkeit ganz besonders. (MolkZ. 1892. 213; CBk. **12**. 99.) PROSKAUER.

Gerhard Lange, *Zur Untersuchung von Kaffeesurrogaten.* Vf. berichtet über die Analyse von zwei Kaffeesurrogaten des Handels. Die erste Probe hatte die Zus.: W. 6,39%; Asche 10,25%; l. Bestandteile 88,75%; Unl. 4,79%; Rohrzucker 14,27%; Invertzucker 23,85%. Die Asche enthielt 25% NaCl und 14,2% SO_3. Pflanzliche Formelemente fehlten. Die Probe war von schwarzer Farbe und von braunem Bruche, zeigte eine klebrig-harzartige Beschaffenheit und erteilte der Lsg. einen widerwärtig bittersüfslichen Geschmack. Zur Darst. war vermutlich Rohrzuckersirup verwendet worden. — Die zweite Probe l. sich fast vollständig in W., enthielt nur 2,45% Asche, aber noch 46,15% Rohrzucker und besafs karamelartigen Geschmack. Vermutlich war dieses Prod. durch schwaches Rösten von Rohrzucker hergestellt worden. — Vf. warnt vor dergleichen minderwertigen Kaffeesurrogaten. (ZAng. 1892. 510. Hannover.) HEFELMANN.

E. D'Hont, *Fälschungen in Belgien.* (Jahresber. f. 1890 d. städt. Lab. in Courtrai III.) *Superphosphate* enthielten 9,36—18,09% citratl. P_2O_5. Eine Probe ergab 45,72% P_2O_5 und war durch Einw. von H_2PO_4 auf Mineralphosphat hergestellt worden. Phosphatgips wurde selten beobachtet. — *Thomasmehl* zeigte 16,64 bis 18,94% ges. P_2O_5. — *$NaNO_3$* war mit 5 bis 35% NaCl, *$(NH_4)_2SO_4$* ebenfalls mit NaCl verfälscht. — *Wollstaub* zeigte im Mittel 2,5—4% N und die äufsersten Grenzwerte 1,61—9,17%. — *Gelöster Guano* enthielt nur 0,16% l. P_2O_5. — *Leinsaatkuchen* war mit Reisabfällen, Kehrmehl und Erdnufsabfällen verfälscht. — *Rapskuchen* ergab nur 5,32% N u. war künstlich grün gefärbt. — *Rübsenkuchen* zeigen oft Fälschungen durch Abfälle. Ein reines Produkt hatte Zus. 13,98% W., 33,68% Protein, 7,78% Fett, 6,40% Cellulose, 27,03% Kohlehydrate, 2,98% Sand, 8,15% Asche (davon 1,62% P_2O_5, 1,12% K_2O, 0,86% CaO). — *Butter* enthielt oft fremde Fette. — *Essig* war mit 18,60% H_2SO_4 verfälscht. (RFa. **6**. 4—6. Courtrai.) HEFELMANN.

Schaffer, *Fälschungen in der Schweiz.* Als verdorben oder verfälscht wurden beanstandet: *Butter, Kaffee und Kaffeesurrogate, Cognac, Branntwein und Spiritus, Wasser, Düngemittel, Mehl, Speisefette und Öle, Kirschschnaps, Milch, Leguminosen, Liköre, Honig, Futtermittel, Papier, gefärbtes Papier, Pfeffer, Kakaopulver, Rum, Safran, Würste, Geheimmittel, Gewebe, Wein.* — Kunstweine und gallisierte Weine wurden ohne Deklaration häufig feilgehalten, ebenso umgeschlagene u. kranke Weine. Zumal italienische Weine waren oft verdorben. Ungarische Süfs- u. Medizinalweine erwiesen sich zumeist als mit Zucker und mit A. versetzt. Echte Weine aus Valais hatten 9,3—11,4 Volumprozente A., 1,610—2,065% Extrakt, 0,675—0,938% freie Säure, 0,116—0,166% Asche und 6,3—39,6 mg SO_3 im Liter. — Als Ursache des Auftretens fadenziehenden Rahms wurde bakterielle Infektion des Stalles erkannt, als Gegenmittel bewährte sich mäfsiges Schwefeln des Stalles u. darauffolgende Lüftung. — Gemahlene Gewürze, vornehmlich Pfeffer und Safran, enthielten 50—75% Mehlzusatz. Ein Safranpulver enthielt 67% BaO und war mit Naphtolorange gefärbt, d. h. mit einem giftigen Farbstoff. (RFa. **6**. 8—11. Bern. Kantonslabor.) HEFELM.

Schlufs der Redaktion: den 4. Oktober 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. No. 17. 26. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Gore, *Eine Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Schwerkraft.* Wie der Vf. (**92.** I. 770; **92.** II. 442) gezeigt hat, ist die elektromotorische Kraft um so gröfser, je gröfser infolge von Verd. die Beweglichkeit der aktiven Moleküle ist. Nach kinetischen Anschauungen ist die Bewegung der Moleküle ihre lebendige Kraft; diese mufs nach den Fallgesetzen um so gröfser sein, je weniger die Bewegung durch andere Moleküle gehindert ist, und da die Versuche ergeben haben, dafs die elektromotorische Kraft bei gröfserer Freiheit der Bewegung gröfser ist, folgt die Beziehung der elektromotorischen Kraft zur Schwerkraft. (PMg. 1892. September; ChN. **66**. 154. 23/9.) BODLÄNDER.

A. Horstmann, *Über die Theorie der Lösungen.* Von der Frage ausgehend, ob der Vorgang der Lsg. ein chemischer oder ein physikalischer Vorgang ist, bespricht der Vf. den VAN'T HOFF'schen Grundsatz: „Gelöste Stoffe verhalten sich bei allen Änderungen ihrer Konzentration in thermodynamischer Beziehung gleich wie Gase" und dessen Folgerungen in Bezug auf die Gefrierpunktserniedrigung u. Dampfdruckerhöhung. Daran schliefst sich die Erklärung der abnormen Beeinflussungen der Dampfspannung, namentlich die Hypothese der elektrolytischen Dissociation von ARRHENIUS. Die letztere widerspricht keineswegs der Existenz von Hydraten in Lsgg., doch ist für dieselbe noch kein entscheidender Beweis erbracht. Für die VAN'T HOFF'sche Annahme der Analogie des Zustandes der Körper als Gase u. in Lsgg. bildet die ARRHENIUS'sche Hypothese eine unentbehrliche Ergänzung, die bisher durch eine andere gleichwertige Annahme nicht ersetzt werden konnte.

Wie die VAN'T HOFF'sche Theorie als Leitstern für die Erklärung mancher früher unerklärlicher Erscheinungen dienen kann, zeigt der Vf. an den von NERNST untersuchten Beispielen der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln u. der Erniedrigung der Löslichkeit eines Körpers durch Zusatz eines anderen Körpers mit einem gemeinsamen Ion. Viele Angriffe hat die VAN'T HOFF'sche Anschauung wegen des Ausgangspunktes derselben, des Begriffes des osmotischen Druckes erfahren. Der Vf. zeigt, dafs die beobachteten osmotischen Erscheinungen für die VAN'T HOFF'sche Annahme sprechen; doch dürfte die Bedeutung der osmotischen Erscheinungen hauptsächlich darin zu suchen sein, dafs sie eine sehr anschauliche Erläuterung der Analogie zwischen gelösten u. gasförmigen Stoffen gestatten. „Wo überhaupt Lsgg. ins Spiel kommen, kann der einfache Grundgedanke der VAN'T HOFF'schen Theorie benutzt werden, um gesetzmäfsige Beziehungen zwischen den beobachteten Erscheinungen abzuleiten, die sich am Experimente prüfen lassen. Dies hat bisher keine andere Ansicht über die Natur der Lösungen in gleichem Umfange zu leisten vermocht, und darin liegt der hohe Wert der VAN'T HOFF'schen Theorie, welchen auch derjenige anerkennen mufs, der dieselbe noch in vielem verbesserungsbedürftig hält." (Verh. d. naturh.-med. Vereins zu Heidelberg [2.] **4**. Heft 5; NRd. **7**. 465 bis 468. 481—85. 493—95.) BODLÄNDER.

H. M. Vernon, *Über die Dissociation von Elektrolyten in Lösungen nachgewiesen durch kolorimetrische Bestimmungen.* Die Änderung der Farbe von wss. Lsgg.

bei Änderungen der Konzentration und der Temperatur wurde an folgenden Substanzen untersucht: *Cupri*sulfat, -chlorid, -nitrat, -chlorat und -acetat, *Nickel*sulfat, -chlorid und -nitrat, *Kobalt*sulfat, -chlorid und -nitrat, *Uranyl*sulfat, -chlorid, -nitrat und -acetat, *Chromalaun*, *Chromi*sulfat, -chlorid und -nitrat, *Jod*, Kaliumchromat u. -bichromat, *Chromtrioxyd*, *Ferri*chlorid (neutral u. sauer), -acetat, -citrat (neutral u. sauer), -oxalat u. -tartrat, *Ferriammoniumnitrat*, *Kaliumferro-* u. *-ferricyanid* und *Kaliumpermanganat*. Fast alle Lgg. zeigen eine beträchtliche Abnahme der Farbwirkung bei der Verd., wahrscheinlich infolge von Dissociation. Ausnahmen bilden die Chromsalze, deren Farbe bei allmählicher Verd. entweder konstant bleibt oder eine geringe Zunahme erfährt. Hierbei zeigt sich ein wesentlicher Unterschied, je nachdem die Verd. eine plötzliche oder eine allmähliche ist. Im ersteren Falle zeigte z. B. das Chromisulfat bei einer Verd. von $^1/_{10}$ Normal auf $^1/_{1000}$ Normal eine Abschwächung der Farbe von 100 auf 91,1, bei allmählicher Verd. aber eine Zunahme von 100 auf 110,2. Lgg. von Jod in Jodkalium zeigen bei zunehmender Verd. erst eine Abnahme, dann eine Steigerung des Färbungsvermögens, und diese Erscheinung trat sowohl bei allmählicher wie bei plötzlicher Verd., im letzteren Falle aber stärker auf. Kaliumpermanganat verändert bei der Verd. sein Färbungsvermögen nur unwesentlich. Ferrisalze erfahren bei der Verd. die stärkste Abnahme der Färbung, dann folgen Kobalt-, Uran-, Nickel- und zuletzt Cuprisalze. Nach den Säuren geordnet, erleiden die Salze der organischen Säuren die stärkste Abnahme des Färbungsvermögens bei der Verd., dann folgen nach einander Chloride, Nitrate, Sulfate. Im einzelnen zeigen sich oft Abweichungen von dieser Reihenfolge, sowohl in Bezug auf die Metalle als auf die Säuren.

Alle Lgg. nehmen bei der Erwärmung eine erheblich stärkere Färbung an; Ausnahmen bilden die Substanzen, die sich auch in Bezug auf die Wirkung der Verd. abweichend verhalten, nämlich gewisse Chromsalze und vielleicht Kaliumpermanganat, deren Färbung durch Temperaturerhöhung wenig verändert wird. Die Zunahme der Färbung bei Temperaturerhöhung hängt ab erstens von der Natur der Base, indem die stärkste Zunahme Ferri-, dann Kobalt-, Uran-, Kupfer- u. Nickelsalze erfahren, zweitens von der Natur der Säure, indem der Einfluſs der Temperatur in der Reihenfolge: Chloride, Nitrate, Sulfate abnimmt, und drittens von dem Grade der Verd., indem Sulfate in verdünnteren Lsgg. weniger dem Temperatureinfluſs unterliegen als in konzentrierteren, während sich Chloride umgekehrt verhalten. Die Farbe der wärmeren Lsgg. eines Salzes nähert sich immer mehr der der wasserfreien Substanz als die der kälteren Lgg., u. dies spricht dafür, daſs beim Erwärmen höhere Hydrate, die in Lsgg. existieren, zerfallen. Diese Ansicht wird auch dadurch unterstützt, daſs die Salze, deren Farbe in Lsgg. durch die Temperaturerhöhung nicht verändert wird, wasserfrei krystallisieren, u. daſs ferner die elektrolytische Dissociation von der Temperatur unabhängig ist. Andererseits sprechen manche Erscheinungen dafür, daſs nicht allein der Zerfall von Hydraten, sondern auch die elektrolytische Dissociation Farbenänderung hervorruft, so namentlich der Umstand, daſs Kaliumchromat groſse Farbenänderung bei der Erwärmung, geringe bei der Verdünnung erleidet. Wäre nur der Zerfall von Hydraten die Ursache der Farbenänderung, so müſste bei allen Substanzen Temperaturerhöhung und Zunahme der Konzentration dieselbe Wirkung ausüben. Der Vf. nimmt an, daſs in heiſsen oder konzentrierten Lgg. die Salze gröſstenteils als wasserfreie oder wasserarme Moleküle existieren und nur zum geringeren Teile elektrolytisch dissociiert, in kälteren und verdünnteren überwiegend elektrolytisch dissociiert und die nicht dissociierten Moleküle als höhere Hydrate, in den verdünntesten Lsgg. aber vollständig dissociiert, ohne daſs Hydrate in den Lsgg. vorhanden sind. (Bei einer groſsen Anzahl der untersuchten Salze spielt offenbar die hydrolytische Dissociation, die der Vf. wenig berücksichtigt hat, eine bedeutende Rolle, bei den Chromisalzen auſserdem noch die Entstehung der allotropen Modifi-

kationen. Vergl. RECOURA **92**. I. 149. 279. D. Ref.) (ChN. **66**. 104—5. 114—15. 141—44 und 152—54.) BODLÄNDER.

Hans von Strombeck, *Über die spezifische Wärme von Kochsalzlösungen verschiedener Dichte.* Die Bestimmungen wurden nach dem Verfahren von REIGNAULT ausgeführt. Der Vf. giebt eine genaue Beschreibung und Zeichnung des Apparates, sowie eine Erläuterung der Berechnung der spezifischen Wärme aus den Versuchsdaten. Die Werte der dritten Spalte wurden unter der Annahme berechnet, daſs die spezifische Wärme der Lsg. sich aus der des W. und des Kochsalzes, letztere zu 0,228 angenommen, ergiebt. Die berechneten Werte sind immer höher als die gefundenen.

$D^{18,5}$. der Lsg.	Prozente NaCl.	spezifische Wärme	
		berechnet.	gefunden.
1,0250	3,4496	0,9734	0,96440
1,0375	5,1698	0,9600	0,94284
1,0500	6,8547	0,9471	0,91561
1,0625	8,5377	0,9340	0,89798
1,0750	10,2165	0,9213	0,87819
1,0875	11,8569	0,9085	0,86295
1,1000	13,4960	0,8958	0,85610
1,1125	15,1313	0,8831	0,84233
1,1250	16,7096	0,8710	0,82810
1,1375	18,2864	0,8588	0,81998
1,1500	19,8649	0,8466	0,80631
1,1625	21,3871	0,8349	0,80050
1,1750	22,9030	0,8232	0,79417
1,1875	24,4199	0,8116	0,78936
1,2000	25,8884	0,8001	0,78633

(PFr. August; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Verbrennungswärme der Glykolsäure.* Die von LOUGUININE bestimmte Verbrennungswärme der Glykolsäure ist +166 für ein 1 Mol., wie STOHMANN auf Grund der von LOUGUININE angegebenen Werte berechnet hat, u. nicht +186,0, wie irrtümlich mitgeteilt worden ist. Die auf die Oxydationswärme der Essigsäure bezüglichen Angaben müssen deshalb korrigiert werden. Die Umwandlung von Essigsäure in Glykolsäure entwickelt 40,2 Cal., statt 20,6, die Umwandlung in Glyoxylsäure erzeugt 79,4 Cal. oder $39{,}7 \times 2$, eine Zahl, die fast doppelt so groſs ist, als die vorhergehende Zahl. Diese Korrektion verdient umsomehr Aufmerksamkeit, als durch sie eine Anomalie verschwindet. (Cr. **115**. 393. [12/9.].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

W. Schmitz-Dumont, *Zur Kenntnis des unlöslichen Schwefels.* Der in CS_2 lösliche Schwefel soll sich von dem darin unlöslichen nach BELLAMY dadurch unterscheiden, daſs beim Kochen mit Na_2SO_3 behufs Darst. von Thiosulfat der unlösl. H_2S entwickelt, in gröſserer Menge gel. wird, u. daſs die heiſs filtrierte Lsg. milchig wird und zugleich mit dem krystallisierenden Thiosulfat Schwefel fallen läſst. Vf. findet das Verhalten beider Schwefelarten gleichartig, beim Kochen entsteht, wie auch bei Anwendung von reinem W., H_2S; eine schwache Trübung entsteht, wie bei jedem H_2S-haltigen W., nach längerem Stehen an der Luft, und die Menge des gelösten Schwefels ist dieselbe. Der unlösl. Schwefel geht aber schneller in Lsg. (B. **25**. 2659—61. 19/9. [11/8.] Berlin. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

Edward Gudeman, *Eine sonderbare Reaktion des Wassers vom Niagarafluſs*, Das an verschiedenen Stellen des Flusses entnommene W. hat neutrale oder alkalische Rkk.; das daraus gewonnene dest. W. reagiert immer sauer gegen Lackmus, Lakmoïd oder alkalische Phenolphtaleïnlsgg. Die saure Rk. des Destillats tritt immer auf, gleichgiltig, ob man die Destillation aus Glas- oder Kupfergefäſsen vornimmt, mit Dampf oder freier Flamme erhitzt. Zusatz von Alkalien, alkalischen Erden, Schwefelsäure oder Permanganat, zu dem der Dest. unterworfenen W. verändert nicht die saure Rk. des Destillats. Dasselbe enthält keine Kohlensäure und hinterläſst beim Verdampfen keinen Rückstand. 100 ccm neutralisieren 0,01—0,5, im Mittel 0,15 ccm $^1/_5$Normalkalilösung. Wenn man das Destillat alkalisch macht und nochmals destilliert, erhält man neutrales W., und ebenso wenn man von dem Dest. $^1/_4$ verjagt. — Die saure Substanz muſs während des Kochens des W. entstehen. (JAm. **14**. 221—22. Buffalo N.-Y. Sept.) BODLÄNDER.

F. Gibson, *Über die Zusammensetzung von Seewasser*. DITTMAR hat angegeben, daſs der Quotient $\frac{St_4 - Wt_4}{x} = D$, in welchem St_4 die Dichte von Seew., Wt_4 dieselbe von destilliertem W. gleicher Temperatur und x den Chlorgehalt bedeutet, für jedes Seewasser eine konstante Gröſse ist. Dies gielt aber nur für Wässer vom Moraybusen aus dem Jahre 1883, in welchem das Wasser der Nordsee nur durch die sehr reinen Wässer der Flüsse Spey und Findhorn verdünnt ist. In der Ostsee aber, welche Zuflüsse mit relativ viel Carbonaten und Sulfaten, wenig Chloriden, erhält, ist der Wert von D ein verschiedener. Wäre DITTMAR's Ansicht richtig, wonach das Verhältnis der Salze in jedem Seewasser dasselbe sein müſste, so müſste auch $\frac{St_4 - Wt_4}{A} = DA$, worin A die Alkalität des Wassers bedeutet, eine konstante Gröſse sein. Bei Unterss. von W. aus dem baltischen Meer ergab sich aber, daſs DA abnimmt, wenn D zunimmt. Wie wichtig solche Unterss. für unsere Kenntnis von den Meeresströmungen sein können, zeigte der Vf. an einem Beispiel betreffend Unterss. von Nordseewässern, die von dem englischen Schiff „Jackal" gesammelt.

Bei Wässern, die 1886 im Moraybusen gesammelt waren, schwankte der Wert von D von 1,4675—1,4734, D von 1883 gesammelten Wässern aus dem Moraybusen hatte den Wert 1,4595—1,4551. Dies deutet darauf hin, daſs in der Nordsee zwei Strömungen gemischt sind. Wäre Wasser aus der Ostsee mit dem Nordseewasser gemischt, so müſste dem Wachstum von D eine Verminderung von DA entsprechen, wegen des geringeren Chlorgehalts u. der gröſseren Alkalität des Ostseewassers. In Wirklichkeit war aber DA 1886 ebenso groſs wie 1883, u. das läſst sich so erklären, daſs dem Nordseewasser 1886 eine gröſsere Menge von Schmelzwasser arktischen Eises beigemengt war. Dieses Schmelzwasser enthält nach PETTERSSON im Vergleich zu den Chloriden eine gröſsere Menge Sulfate, und dadurch muſste D wachsen. In der That war der Wert von D für Wasser, welches in hohen Breiten gesammelt worden war, ein sehr groſser, nämlich 1,4726—1,4704. (ChN. **66**. 151—52. 23/9.) BODL.

E. Přiwoznik, *Versuche über die Bildung von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat durch brennendes Steinkohlengas*. An den über leuchtenden Gasflammen aufgehängten Rauchschalen und noch mehr an den in chemischen Laboratorien zu Wasserbädern verwendeten Gefäſsen, welche andauernd im Gebrauch waren, findet man Beschläge von Ammoniummonosulfat, $(NH_4)_2SO_4$, im letzteren Falle auch Ammoniumdisulfat, $(NH_4)HSO_4$, und etwas Salmiak. Dieser, wohl aus der Atmosphäre des Laboratoriums stammend, entwickelt beim Eindampfen mit dem Disulfat Salzsäure:

$$(NH_4)HSO_4 + NH_4Cl = (NH_4)_2SO_4 + HCl.$$

Die Abnutzung der kupfernen und eisernen Wasserbäder geschieht nach LIEBEN

demnach aufser durch Hitze und Oxydation auch durch die in den Gasflammen gebildete Schwefelsäure. Die Bildung des schwefelsauren Ammons erfolgt wegen seines Z. von 280° nur im Flammenkegel und aufserhalb des Flammenmantels und ferner auch an der Basis der Flammen. Freie Schwefelsäure gelangt beim Brennen von Steinkohlengas nicht in die Atmosphäre, was besonders wegen der schädlichen Wirkung von Schwefelsäuredämpfen auf die Respirationsorgane, Pflanzen, zarte Gewebe, Farbstoff etc. wichtig ist. Der Beweis hierfür ergiebt sich nach Vf. aus Folgendem: 1. Eine 12—13 cm weite, mit ca. 0,5 l W. gefüllte Platinschale beschlägt sich, wenn der Boden derselben nur mit der Spitze des Flammenmantels der nicht leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners berührt wird, mit feinen Tautropfen, welche ohne Hinterlassung eines Schwefelsäurebeschlags wieder verschwinden. Nach $^1/_4$ Stunde ist dann ein Beschlag von Ammoniumsulfat wahrnehmbar. — 2. Beim Verdampfen von 5 l völlig reinem dest. W. in einer Platinschale zunächst direkt über der Flamme eines Bunsenbrenners und schliefslich (kleiner Rest) auf dem Wasserbad hinterbleibt eine trockene Salzmasse von Ammoniumsulfat. — 3. Die Bildung von Schwefelsäuretröpfchen läfst sich bei Anwendung von Schalen aus Porzellan oder emailliertem Eisenblech bei keiner Stellung oder Gröfse der Flamme eines Bunsenbrenners bewerkstelligen. — Es ist demnach anzunehmen, dafs die Bildung von Schwefelsäurehydrat bei Anwendung von Platinschalen auf die Fähigkeit des Platins zurückzuführen ist, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten. Der am Platin verdichtete Luftsauerstoff verbindet sich mit dem Verbrennungsprodukt SO_2 bei Ggw. von Wasserdampf zu Schwefelsäure. Letzteres bestätigt folgender Vers.: Hält man eine durch eine Weingeistflamme bis zum beginnenden Glühen erhitzte Platinschale über sich langsam entwickelnde schweflige Säure, so findet in wenigen Minuten Bildung von Schwefelsäure statt. (B. **25**. 2676—80. 19/9. [8/8.] Wien.) WACHTER.

Hans v. Strombeck, *Über die Zusammensetzung von käuflichem, flüssigem Ammoniak und über eine Methode zur Darstellung von 99,995%igem, flüssigem Ammoniak.* Die Unters. von 6 Sorten käufl. fl. Ammoniaks ergab nur einen Gehalt von 96,984—99,792% NH_3; der Rest bestand aus carbaminsaurem Ammon, W., Schmieröl, suspendierter Mineralsubstanz und einer farblosen Fl., die Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol und Aceton enthielt. Die Menge letzterer Fl. variierte von 0,117 bis 2,880%. Um ein reines flüssiges Ammoniak zu gewinnen, leitet der Vf. das Gas über geschmolzenes metallisches Natrium, wobei die CO_2 gebunden und W. und A. unter Entw. von Wasserstoff als Hydrat und Alkoholat festgehalten wird. Das Gas wird dann über Palladiumschwamm geleitet, wodurch der Wasserstoff der Gemenges absorbiert wird, und komprimiert. Das Produkt enthält 99,995% NH_3. Zur Regenerierung des Palladiumschwammes wird derselbe dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Der Vf. stellt für sein patentiertes Verf. einen Kostenanschlag auf, der nur eine geringe Verteuerung durch dasselbe ergiebt. Der Vf. glaubt, dafs die Explosionen, die zuweilen in Eismaschinen auftreten, von den Alkoholen herrühren, resp. von KW-stoffen, die aus der Zers. der A. entstehen. Thermoelektrische Ströme können in den Kondensatoren entstehen, weil die eisernen Röhren an zwei Enden mit Zinn verlötet sind, und das eine Ende warm, das andere kalt ist; durch diese Ströme kann eine Zers. der Alkohole hervorgerufen werden. (PFr. I. Juli. Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

Hans v. Strombeck, *Zusätzliche Bemerkungen über die Zusammensetzung käuflichen flüssigen Ammoniaks etc.* Dem Vf. wurde eine breiige M. übergeben, die sich in dem Kompressor einer Eismaschine absetzte und die Funktionierung der Ventile störte. Die M. enthielt 8% W., 12% Mineralöl, 18% l. organische Substanz, 40% unl. organische Substanz. 19% Eisenoxyd, 2% Schwefeleisen und aufserdem kleine Mengen von Sulfiden, Sulfat und Chlorid von Ammonium. Der Vf. glaubt, dafs der Gehalt des käuflichen flüssigen NH_3 an Sulfid, Sulfat und Chlorid die Oxydation

des Eisens und die Zers. der organischen Substanz unter Mitwirkung der thermoelektrischen Ströme im Innern der Kompressoren bewirken können (vgl. vorst. Ref.). Bei der Reinigung des flüssigen NH_3 nach des Vfs. Verf. würden auch S, Chlor u. Schwefelsäure an das Natrium gebunden u. somit eliminiert werden. (PFr. I. Aug. Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

Hanns v. Jüptner, *Osmond's Studien über die Carburation des Eisens durch den Diamanten und den Zustand des Siliciums und Aluminiums im Flufseisen, sowie daran geknüpfte Betrachtungen über die Bildungswärme von Eisencarbid und Eisensilicid.* Aus den Unterss. von OSMOND (**91**. I. 743), TROOST und HAUTEFEUILLE berechnet der Vf. die Bildungswärmen von Eisencarbid und -silicid. Dieselbe beträgt bezogen auf 1 kg C, resp. Si bei:

% C	Carbid	% Si	Silicid
0,135	—1185	0,200	—41500
0,542	+8987	2,100	—1571
1,17	+24030	4,100	+1000
4,10	+2733	7,340	+3378.

Es ist also die Bildungswärme der Carbide und Silicide von der Höhe des C-, resp. Si-Gehaltes abhängig, bei niederen Gehalten negativ bei höheren positiv und sinkt bei noch höheren Gehalten wieder. Die Verb. des Aluminiums mit dem Eisen erfolgt unter Wärmeabsorption; eine scheinbare Wärmeentwickelung rührt von Reduktion der Eisenoxyde durch das Aluminium her. (Ö. **40**. 457—61. 17/9.) BODL.

T. W. Hogg, *Über einige Legierungen von Eisen, Aluminium und Mangan.* 50 Pfund Ferromangan mit 82% Mn und 5,56 Pfund 99,5%iges Aluminium wurden getrennt geschmolzen, dann wurde das Ferromangan in das Aluminium gegossen u. $^1/_2$ Minute umgerührt. Die Mischung nahm sofort eine breiige Konstitution an, und als $^2/_3$ davon in eine Form gegossen wurden, wurde der Rest plötzlich fest. Der abgegossene Anteil hatte die Zus. I, der im Tiegel erstarrte Rest die Zus. II. Letzterer zerfiel nach 3 Monaten in kleine Stücke wie Ferromangan (mit 85% Mn), der abgegossene Teil blieb unverändert. Bemerkenswert ist, dafs beide Legierungen stark magnetisch sind, in nicht viel geringerem Mafse wie reines Eisen, wiewohl schon Gehalte von über 12% Mangan und über 20% Aluminium für sich das Eisen unmagnetisch machen.

	Fe	Mn	C	Al	Si	S	P	Cu	Summe
I	10,80	54,86	2,32	25,34	0,79	Spur	0,107	0,075	94,292%
II	14,80	75,40	5,55	3,05	0,886	Spur	0,184	0,075	99,945%.

Die Differenz gegen 100% in Analyse I rührt wahrscheinlich von einem Sauerstoffgehalt der zerfallenen Probe her. (British Association. Edinburgh. Meeting. 1892. Sektion B; ChN. **66**. 140. 16/9.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

W. Markownikoff, *Einwirkung von Brom in Gegenwart von Bromaluminium auf Kohlenwasserstoffe mit ringförmigem Kerne.* MAQUENNE hat in seiner letzten Abhandlung über den KW-stoff, C_7H_{14} (**92**. I. 924), gezeigt, dafs bei Einw. von Brom auf denselben in Ggw. von Chloraluminium lebhafte Entwickelung von HBr eintritt. Derselbe Erfolg tritt auch bei dem KW-stoff C_8H_{16} auf, und hieraus hat MAQUENNE geschlossen, dafs es sich um eine allgemeine Rk. der aromatischen Reihe C_nH_{2n} handelt. Vf. bestätigt diesen Schlufs, indem er auf die älteren Verss. von GUSTAVSON (Jahresber. f. Chem. 1883. 593) verweist, wonach man die fragliche Rk. als Mittel

zur Erkennung der KW-stoffe C_nH_{2n} in ihrer Mischung mit anderen, z. B. im Petroleum, benutzen kann. Das einfachste Naphten, das Hexahydrobenzol, C_6H_{12}, bildet eine Ausnahme, da es nach KIJNERE unter den fraglichen Umständen kein Hexabrombenzol, sondern ein anderes bromhaltiges Prod. liefert. Bis jetzt haben die Verss. auch nur Resultate bis zu dem KW-stoff C_8H_{16} gegeben. Alle Verss., aus den verschiedenen Dekanaphtenen aus Petroleum, Menthol, Terpenhydrat mit Brom krystallisierte Produkte zu erhalten, waren vergeblich, obwohl eine energische Rk. eintritt. Möglicherweise wird die Bildung krystallinischer Produkte durch die Komplikation der Seitenketten erschwert. Das Propylnaphten war das erste Beispiel von dieser Art von KW-stoffen. TSCHITSCHIBALIN hat diese neue Verb. durch Erhitzen von Propylbenzol mit HJ dargestellt. Bei Behandlung mit Brom u. Bromaluminium giebt dieser KW-stoff nur wenig krystallinische Prodd., die bei 230° schm. (Cr. **115**. 440—42. [19/9.*].) SACHSSE.

A. Russanow, *Über die Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Methylenjodid.* Wie schon (**92**. I. 279) von V. MEYER mitgeteilt, entsteht auch bei überschüssigem Nitrit nur Jodnitromethan, CH_2JNO_2. Die Verb. ist ein wenig beständiges Öl. Mit Hilfe der in unzureichender Menge angewandten Diazochloride wurden folgende Azoverbb. erhalten. *Jodnitromethanazobenzol*, $CHJNO_2—N_2.C_6H_5$, mkr. orangerote Nädelchen, F. 110—112° u. Zers.; *p-Toluolazojodnitromethan*, $C_8H_8N_3O_2J$, mkr. orangegelbe Nädelchen. Bei Anwendung überschüssiger Diazochloride entstanden die bekannten jodfreien Azoverbb. des Nitromethans. (B. **25**. 2635—37. 19/9. [8/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. Keppler und **Victor Meyer**, *Nachtrag zu unserer Abhandlung: „Über 1,3-Dinitropropan.* Während bei Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure nur NH_3 entsteht, wird durch Natriumamalgam u. Eg. auch etwas *Trimethylendiamin* gebildet. (B. **25**. 2638. 19/9. [8/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Holt, *Zur Stereochemie der Erukasäure und Brassidinsäure (III).* Die Brom- und Jodadditionsprodukte der Behenolsäure regenerieren mit Natriumamalgam Behenolsäure (**92**. I. 699) und sind somit Derivate der Brassidinsäure. Ein gleiches Verhalten zeigen nach Vf. die entsprechenden Chloradditionsprodukte. — Behenolsäuredichlorid (Dichlorbrassidinsäure), $C_{22}H_{40}Cl_2O_2$ (hellgelbes, dickes Öl aus A., zwl. in k. A., ll. in h. A.), läßt sich durch Einleiten von Chlor in gekühlte Behenolsäurelsg. (in Chlf.) nicht rein gewinnen, dagegen durch Kochen (10 Stunden) von Behenolsäuredibromid mit 1 Mol. Quecksilberchlorid in alkoh. Lsg. Das Dichlorid giebt mit Natriumamalgam lediglich Behenolsäure (Ausbeute 90% der Theorie). — Das analog aus dem Tetrabromid durch Kochen mit $HgCl_2$ erhaltene Behenolsäuretetrachlorid, $C_{22}H_{40}O_2Cl_4$ (F. 41°, Nadeln, zunächst Öl), geht in sd. alkoh. Lsg. mit Natriumamalgam völlig in Behenolsäure (F. 57°) über. — Weitere Derivate der Behenolsäure: 1. *Oxybrassidinsäure* (oder Oxyerucasäure?), $C_{22}H_{41}(OH)O_2$ (F. 83°, weißes Krystallpulver aus A.), aus Behenolsäure mittels konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. — 2. *Behenolsäureanilid*, $C_{21}H_{39}.CO.NHC_6H_5$ (F. 73°, farbl. Krystallmasse aus A.), durch Erhitzen (4 Stunden, 220°) mit überschüssigem Anilin und Auskochen des Rohrinhaltes mit stark verd. Salzsäure, wird durch Halogenwasserstoffsäure leicht gespalten. — 3. *Behenolsäurephenylhydrazid*, $C_{21}H_{39}CO.NH.NH.C_6H_5$ (F. 86,5°, farblose Nädelchen aus A., zwl. in k. A.), mittels Phenylhydrazin bei 140—145°. Der Phenylhydrazinrest hatte hierbei nicht in die dreifache Bindung eingegriffen, wie sich aus der Oxydation des Körpers mittels Kupferacetat in alkoh. Lsg. (J. TAFEL **92**. I. 480) zu Behenolsäure und *Behenolsäurediphenylhydrazid*, $C_{21}H_{39}.CO.NH.N(C_6H_5)_2$ (F. 104—105°, körnig, krystallinisch, in konz. H_2SO_4 blaugrün l., auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ rein blau) ergiebt. — Folgende Phenylhydrazide wurden aus molekularen Mengen der betreffenden Säure und Phenylhydrazin bei

ca. 140° erhalten: 1. *Stearolsäurephenylhydrazid*, $C_{17}H_{31}CO.N_2H_2.C_6H_5$ (F. 82°, weiße Nadeln, Lsg. in konz. H_2SO_4 hellgelb, mit $K_2Cr_2O_8$ vergänglich rosenrot). — 2. *Brassidinsäurephenylhydrazid*, $C_{21}H_{41}.CO.N_2H_2.C_6H_5$ (F. 82°, weißes Krystallpulver, Lsg. in konz. H_2SO_4 farblos, mit $K_2Cr_2O_7$ blutrot, dann braun). — 3. *Brassidinsäurephenylhydrazid*, $C_{21}H_{41}.CO.N_2H_2.C_6H_5$ (F. 95°, weiße Krystallmasse, Lsg. in konz. H_2SO_4 farblos.) (B. **25**. 2667—71. 19/9.[11/8.] Berlin. Org. Lab. der techn. Hochsch.) WACHTER.

J. Tcherniac, *Zur Kenntnis des Monochloracetons*. Wird das Einwirkungsprod. von Monochloraceton und Rhodanbarium im Vakuum mit W. erwärmt, so destilliert ein Öl, welches zum Teil *Dichloraceton* ist, das als Disulfitverb. trennbar ist. Die Natur des anderen Teiles, dessen Zus. etwa der Formel C_6H_9ClO entspricht, bleibt fraglich. Selbst in sorgfältig gereinigtem, nach BARBAGLIA's Vorschrift dargestelltem Monochloraceton sind etwa 15% solcher auf Rhodanbarium nicht einwirkender Substanzen, trotzdem entspricht der Chlorgehalt dieses Chloracetons genau der Formel C_3H_5ClO. (B. **25**. 2629—32. 19/9. [25/7.].) WAGNER.

A. Menozzi u. **G. Appiani**, *Neues Derivat der Glutaminsäure*. Nach HAITINGER (**82**. 471) geht die Glutaminsäure beim Erhitzen auf 180—190° unter Verlust eines Mol. H_2O in Pyroglutaminsäure über. Vff. haben gefunden, daſs dieser Wasserverlust schon unter der angegebenen Temperatur eintritt, u. daſs dabei eine von HAITINGER's Pyroglutaminsäure verschiedene Säure sich bildet. Erhitzt man Glutaminsäure, so beginnt sie, bei 150° W. zu verlieren, und wenn man mit dem Erhitzen fortfährt, so schm. die Säure zwischen 150—160° und hat nach vollkommener Schmelzung 1 Mol. W. verloren. Die neue Säure $C_5H_7NO_3$, die die Zus. der Pyroglutaminsäure hat, unterscheidet sich von derselben durch ihre Krystallform, durch ihren F. (160—161°), durch ihre gröſsere Löslichkeit in W. u. durch ihre optische Aktivität, $[\alpha]_D = -6{,}0°$. Es ist wahrscheinlich, daſs zwischen der neuen Säure und der Pyroglutaminsäure dieselben Beziehungen bestehen, wie zwischen den aktiven Weinsäuren und der Traubensäure. Kocht man Pyroglutaminsäure mit Baryt, so entsteht inaktive Glutaminsäure, die durch einfache Krystallisation aus W. in die beiden aktiven Glutaminsäuren mit entgegengesetztem Vorzeichen gespalten wird. Die Säure der Vff. giebt unter denselben Umständen gewöhnliche Glutaminsäure. Vff. nennen die neue Säure linksdrehende Pyroglutaminsäure. (Gz. **22**. II. 105—8. 7/8. Mailand.) SACHSSE.

A. von Planta und **E. Schulze**, *Bestimmung des Stachyose-Gehalts der Wurzelknollen von Stachys tuberifera*. Da die Stachyose (vgl. **92** I. 899) ein starkes Drehungsvermögen besitzt, so ließ sich der Gehalt in einer in geeigneter Weise geklärten Saftprobe polarimetrisch bestimmen. Bei Ausführung der betreffenden Bestimmungen wurde ungefähr ebenso verfahren, wie es bei den Zuckerbestimmungen in den Rüben geschieht. Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich der Stachyosegehalt der frischen Knollen auf 14,16%, was bei 19,38% Trockensubstanz der Knollen für die Knollentrockensubstanz einen Stachyosegehalt von 73,07% ergiebt. Es ist klar, daſs die auf diesem Wege für den Stachyosegehalt gefundenen Zahlen nur dann völlig genau sein können, wenn im Safte neben Stachyose keine anderen optisch aktiven Substanzen sich vorfinden. Daſs diese Voraussetzung völlig zutrifft, ist freilich unbewiesen, für zweifellos kann es aber erklärt werden, daſs die Stachyose gegenüber den anderen Saftbestandteilen stark vorwaltet. Im Hinblick auf das starke Drehungsvermögen der Stachyose ist es unwahrscheinlich, daſs durch optisch aktive Saftbestandteile, die sich nur in geringer Menge vorfinden, bei der Stachyosebestimmung ein erheblicher Fehler hervorgebracht wird.

Da die Stachyose erst durch Einw. stärkerer Säuren vollständig in Galaktose, Dextrose und Lävulose umgewandelt wird, hierbei aber ein Teil der Lävulose wieder zerstört wird, so ist eine Bestimmung der Stachyose auf dem gewöhnlichen Wege nach der Inversion wahrscheinlich unthunlich, und Vff. suchten daher den Stachyose-

gehalt der Knollen aus der Schleimsäuremenge zu berechnen, den ein Extrakt mit Salpetersäure liefert. Auf diesem Wege wurden nur 61,6—63,3% Stachyose (bezogen auf die Trockensubstanz) erhalten, also viel weniger als nach dem polarimetrischen Verf. Vff. glauben indes, daſs die auf polarimetrischem Wege erhaltenen Zahlen sich der Wahrheit am meisten nähern. (LVSt. **41**. 123—29. Zürich. Agrikultur.-Chem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

Oskar Löw, *Charakterisierung der Zuckerarten.* Nach TOLLENS sollen nur diejenigen Zuckerarten als echte gelten, die, mit HCl gekocht, Lävulinsäure liefern, diejenigen, die dieses Verhalten nicht zeigen, sollen als unechte Zuckerarten betrachtet werden. Vf. hält diese Einteilung für unberechtigt. Wie weit man kommt, wenn man wie TOLLENS zu schnell verallgemeinert, zeigt sich z. B. darin, daſs TOLLENS aus Glykuronsänre, die doch zur Glykose noch in allernächster Beziehung steht, beim Kochen mit HCl so viel Furfurol wie aus Pentosen u. mit Phloroglucin u. HCl ebenso starke Rk. wie mit Pentosen erhielt. Vf. verteidigt ferner seine *Formose* und (gärungsfähige) *Methose* gegen verschiedene dagegen erhobene Einwände und erklärt zum Schlusse: „Ich bin nicht gesonnen, mir meine bescheidenen Verdienste in punkto Zuckersynthese rauben zu lassen. Ich habe zuerst synthetischen Zucker unzers. in Händen gehabt, habe die Zuckernatur der Substanz unzweideutig bewiesen und habe bei einem zweiten synthetischen Zucker die Alkoholgärung zum ersten Male sicher nachgewiesen.“ (LVSt. **41**. 131—35. München. Pflanzenphysiol. Inst.) SACHSSE.

G. E. Shaw, *Entdeckung von Hexajodbenzol.* Bei längerem Erhitzen von 250 g Jod mit 100 ccm Bzl. u. 200 ccm konz. H_2SO_4 wurde neben Mono- u. Dijodbenzol eine in A. und Bzl. wl. Substanz erhalten, die aus CS_2 nach der Behandlung der Lsg. mit Knochenkohle in weiſsen Nadeln krystallisierte. Die Verb. ist *Hexajodbenzol* C_6J_6, hat F. 248° und ist ll. nur in Anilin und Nitrobenzol. (ChN. **66**. 141. 16/9. Finsbury. Technical College.) BODLÄNDER.

A. Töhl, *Über die Chlordurolsulfonsäure.* Wie durch konz. H_2SO_4 (**92**. I. 887) wird auch durch kryst. rauch. H_2SO_4 das Chlordurol in Chlorpenta- und Chlortrimethylbenzol umgewandelt, die *Chlordurolsulfonsäure*, Blättchen aus Benzol, F. 136°, erhält man durch Schwefelsäurechlorhydrin. Das daneben entstehende Sulfon wurde nicht rein erhalten. $(C_{10}H_{13}Cl.SO_3)_2Ba + H_2O$, rhombische Täfelchen; $C_{10}H_{13}ClSO_3K + H_2O$, Blätter; $C_{10}H_{13}ClSO_3Na$, Blätter; $C_{10}H_{13}Cl.SO_2Cl$, rhomb. Tafeln aus PAe., F. 53—54°; $C_{10}H_{13}Cl.SO_2NH_2$, Blättchen aus Bzl.-PAe., F. 180—181°. (B. **25**. 2759 bis 2761. 19/9. [15/8.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Peratoner, *Phenylacetylendijodid.* Zur Darst. des Phenylacetylens verwandelte Vf. Acetophenon durch Phosphorchlorid in Acetophenonchlorid, $C_6H_5.CCl_2.CH_3$, und destillierte dieses nach MORGAN über Kalk, das erhaltene Phenylacetylen kann zu seiner Reinigung noch in die Kupferverb. verwandelt werden. Das Phenylacetylen reagiert auf Jod sehr leicht, und es entsteht nur ein einziges Jodid $C_8H_6J_2$, das bei 76° schm., und auch nach der RAOULT'schen Methode untersucht ein der angegebenen Formel entsprechendes Molekulargewicht hat. Es bildet kleine, farblose Blättchen von angenehmem, an Veilchen erinnernden Geruch. Am Lichte färbt es sich nach einiger Zeit rötlich und endlich braun. Beim Erwärmen auf 150° entwickeln sich Joddämpfe.

Da man annehmen könnte, daſs das Dijodid sich nach dieser Methode sowohl durch direkte Anlagerung von Jod, als auch durch Jodierung des Phenylacetylens und nachfolgende Addierung von Jodwasserstoff bilden könnte, so wurde die Darst. unter Anwendung von Jodsäure wiederholt, wobei die Einw. von HJ ausgeschlossen ist. Zu 5 g Jod und 10 g feingepulverter Jodsäure wurden 2 g reines Phenylacetylen, in absolutem A. gelöst, gesetzt und umgeschüttelt. Nach 20 Stunden wurde filtriert

mit W. gefällt und umkrystallisiert. Das Produkt bestand wieder nur aus dem Dijodid, F. 76°. Da nicht ausgeschlossen ist, daſs bei Ggw. von Jodsäure das Jod in den Benzolkern des Phenylacetylens durch Substitution für Wasserstoff eingetreten wäre, so wurde das Phenylacetylenjodid mit Chromsäuregemisch oxydiert. Hierbei muſste, wenn diese Vermutung richtig war, eine Jodbenzoësäure, anderenfalls nur Benzoësäure entstehen. Es wurde nur Benzoësäure erhalten, und das Dijodid enthält also das gefundene Jod nur in der Seitenkette. Aus dem Vers. mit Jodsäure geht hervor, daſs die beiden Jodatome in das Phenylacetylenmolekül durch einfache Addition eingetreten sind. Das Jod muſs in dem Acetylenrest symmetrisch verteilt werden:

$$HC{\equiv}C.C_6H_5 + J_2 = JHC{=}CJ.C_6H_5.$$

Durch Einw. von Zinkstaub auf Phenylacetylenjodid wird diesem das Jod quantitativ entzogen. Es ist bekannt, daſs dies nur dann eintritt, wenn die beiden Halogenatome an zwei benachbarte C-Atome gebunden sind. Die Leichtigkeit, mit welcher das Dijodid beim Erwärmen Jod verliert, lieſs erwarten, daſs man durch Einw. von Quecksilberchlorid eine Chlorverb. erhalten würde, die nach der Stellung der Halogenatome mit dem Dichlorstyrol von DYCKERHOFF (B. **10**. 120. 533) identisch sein müſste. Erwärmt man Phenylacetylendijodid mit $HgCl_2$ und W. im geschlossenen Rohre, so scheidet sich in der That reichlich HgJ_2 ab. Man muſs indes das Erwärmen sehr beschränken, um das Dichlorstyrol zu isolieren, da dieses in Berührung mit k. W. und noch mehr mit Sublimat sich leicht in eine braune, chlorhaltige Substanz umwandelt. Aus diesem Grunde ist auch die Ausbeute kärglich. Das erhaltene Dichlorstyrol hat indes alle Eigenschaften von DYCKERHOFF's symmetrischem Dichlorstyrol $C_6H_5.CCl{=}CHCl$ und läſst sich auch wie dieses durch Chlor oder Brom in phenyliertes Perchlor-, bez. Perbromäthylen, $C_6H_5.CCl{=}CCl_2$, umwandeln.

Nachdem somit die Konstitution des Phenylacetylendijodids sicher gestellt war, wurde versucht, Einblick in seine stereochemische Konfiguration zu erhalten und ein mögliches Isomeres darzustellen. Zu diesem Zweck eliminierte Vf. einerseits aus der Dijodzimmtsäure von LIEBERMANN und SACHSE (**92**. I. 290), $C_6H_5.CJ : CJ.COOH$, die CO_2 u. lieſs andererseits auf Phenyljodacetylen, $C_6H_5.C{\equiv}CJ$, Jodwasserstoff einwirken. Um aus der Dijodzimmtsäure das Carboxyl abzuscheiden, erwärmte Vf. zunächst mit verd. Salzsäure auf 120°. Das Resulat war indes nicht das Erwartete, da sich auſser freier Kohlensäure u. Jod nur Acetophenon u. Triphenylbenzol, $C_6H_3(C_6H_5)_3$, bildete, wie nach folgenden Gleichungen möglich ist:

$$C_6H_5.CJ : CJ.COOH = C_6H_5.CJ : CJH + CO_2,$$
$$C_6H_5.CJ : CJH + H_2O = C_6H_5.CO.CH_3 + J_2,$$
$$3C_6H_5.CO.CH_3 = C_6H_3(C_6H_5)_3 + 3H_2O.$$

Erwärmt man die Dijodzimmtsäure mit W. allein auf 140°, so entsteht Phenyljodacetylendijodid (Trijodstyrol), $C_6H_5.CJ : CJ_2$, während beim Erwärmen auf 110° das Dijodstyrol oder Phenylacetylendijodid, F. 76°, mit allen seinen Eigenschaften gebildet wird. Auch bei Einw. von HJ auf das nach LIEBERMANN und SACHSE dargestellte Monojodphenylacetylen, $C_6H_5.C{\equiv}CJ$, entstand nur das Phenylacetylendijodid, $C_6H_5.CJ{=}CHJ$, mit dem F. 76° und den übrigen, oben erwähnten Eigenschaften. Das Dijodid wurde dabei in Eisessig gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur HJ eingeleitet und der Ruhe überlassen. Nach mehreren Tagen wurde diese Behandlung noch zweimal wiederholt.

Die Anlagerung von Jod an Phenylacetylen oder von HJ an Phenyljodacetylen kann zu zwei Verbb. führen, die folgenden stereochemischen Figuren entsprechen:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-J \\ \quad\quad\| \\ \quad H-C-J \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5-C-J \\ \quad\quad\| \\ \quad J-C-H \end{matrix}$$

von denen die eine nach der Nomenklatur von WISLICENUS plansymmetrisch, die andere zentrosymmetrisch wäre. Die Verss. zeigen indes, daſs man nur ein Phenylacetylendijodid erhält, u. man könnte daher annehmen, daſs das eine von den beiden möglichen Dijodiden sehr unbeständig wäre und sich leicht in sein beständigeres Isomeres verwandelte. Vf. begründet indes durch eine längere Auseinandersetzung, daſs diese Annahme nicht wahrscheinlich ist. (Gz. **22**. II. 65—85. 7/8. Palermo.) SACHSSE.

A. Peratoner, *Addition von Jod zu den Derivaten des Acetylens.* Bei der Beschreibung des Prod., das durch Addition von Jod an das Monojodphenylacetylen hervorgeht, heben LIEBERMANN und SACHSE (**92**. I. 290) die gröſsere Leichtigkeit der Halogenaufnahme hervor, die KW-stoffe gegenüber ihren Säuren besitzen. Das verschiedene Verhalten der Acetylenderivate bei dieser Rk. kann aber noch einen anderen Grund haben. Durch Sichtung des vorhandenen Versuchsmaterials u. nach eigenen Verss. konnte Vf. feststellen, daſs die Addition von Jod zu Acetylenderivaten relativ leicht vor sich geht, wenn sich in dem Mol. noch eine C≡CH-Gruppe befindet, die durch Ersetzung des H eine Silber- oder Kupferverb. liefern kann. Dazu muſs man noch die Verbb. zählen, die an Stelle des H der ≡CH-Gruppe ein Halogenatom enthalten, das durch Silberchlorid oder Kupferchlorür entfernt werden kann, wobei ebenfalls die Metallverb. des nicht halogenierten Prod. entsteht. Die folgenden Acetylenderivate addieren Jod leicht ohne Zuhilfenahme energischerer Mittel, wie Erwärmung auf 100°, oder Einw. von Eisenjodür etc.: Acetylen, CH : CH, Allylen, CH : C.CH_3, Propargyljodid, CH : C.CH_2J, Dipropargyl, (CH : C.CH_2)$_2$, Phenylacetylen, CH : C.C_6H_5, Jodphenylacetylen, CJ : C.C_6H_5, Propargylsäure, CH : C.COOH, Brompropargylsäure, CBr : C.COOH. Energischere Mittel sind dagegen notwendig bei Tolan, C_6H_5.C : C.C_6H_5, Phenylpropiolsäure, C_6H_5.C : C.CO_2H, Acetylendicarbonsäure, CO_2H.C : C.CO_2H, Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, und Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$.

Um zu sehen, ob dieses Verhalten auch für die KW-stoffe konstant wäre, stellte Vf. die Jodverbb. einiger zweifach substituierter Acetylene dar. *Dijodcrotonylen*, CH_3.CJ : CJ.CH_3. Crotonylen verbindet sich nur langsam mit Jod. Das erhaltene Dijodid, $C_4H_6J_2$, färbt sich am Lichte schnell rot u. braun, es bildet groſse Krystalle, die bei 41,5° schm. und lange überschmolzen bleiben, so daſs Vf. die Verb. anfänglich für ein Öl hielt. *Tetrajoddiphenyldiacetylen*, C_6H_5.CJ : CJ.CJ : CJ.C_6H_5. Diphenyldiacetylen verbindet sich äuſserst langsam mit Jod, so daſs selbst nach vielen Tagen ein Teil der Substanz unverändert wieder gefunden wird. Das Tetrajodid bildet kaum gelblich gefärbte Nadeln, die am Lichte sich ändern, bei 144° schm., und bei 150—155° sich unter Entwickelung von Jod zers. *Dijodphenyläthylacetylen*, C_6H_5.CJ : CJ.C_2H_5. Die Verbindung von Phenyläthylacetylen mit Jod erfolgt im geschlossenen Rohre bei 100°. Das Dijodid ist eine durch etwas Jod rötlich gefärbte Fl., die sich allmählich, und namentlich am Lichte, braun färbt, von angenehmem Geruch, es wird auch in Kältemischungen nicht fest. *Dijodpropylacetylen*, C_3H_7.CJ : CJ. Zum Unterschied von den drei zweifach substituierten Acetylenen verbindet sich Propylacetylen, C_3H_7.C : CH, sehr leicht mit Jod. Das Dijodid ist eine Fl., die in der Kälte nicht fest wird, von reizendem Geruch. Aus dem Mitgeteilten ergiebt sich die Bestätigung der obigen Regel, daſs die Schnelligkeit und Leichtigkeit der Jodaddition zu den Acetylen von der Existenz der ≡CH-Gruppe abhängt. (Gz. **22**. II. 86—94. 7/8. Palermo.) SACHSSE.

A. Peratoner, *Monojodphenylacetylen.* Die Verb. wurde nach dem von LIEBERMANN und SACHSE (**92**. I. 290) angegebenen Verf. dargestellt. Die Darst. aus Dijodphenylacetylen, C_6H_5.CJ : CJH, durch Entziehung von HJ mittels alkoh. Kali führt zu keinem guten Resultate. Das Monojodphenylacetylen destilliert unter vermindertem Druck, zers. sich aber leicht, wenn die Temperatur etwas höher steigt,

wobei durch die Einw. des aus einem Teile frei werdenden Jodes ein anderer Teil sich in $C_6H_5.CJ:CJ_2$ umwandelt. Durch Säuren mittlerer Konzentration bleibt das Monojodphenylacetylen unverändert, durch stärkere Schwefelsäure wird es verharzt. Mit HJ in verd. Lsg. entsteht das Dijodid, $C_6H_5.CJ:CHJ$, in konz. Lsg. bildet sich dagegen ein Harz, aus dem sich Acetophenon und Triphenylbenzol isolieren läßt. Bei dieser Rk. eliminiert also wie in anderen Fällen die HJ aus dem Monojodphenylacetylen das Jod und bildet Phenylacetylen, $C_6H_5.C:CH$, das mit W. Acetophenon, und durch Polymerisierung das Triphenylbenzol, $(C_6H_5)_3C_6H_3$, erzeugt. Durch Licht wird Monojodphenylacetylen langsam verharzt. Mit ammoniakal. Kupferchlorür entsteht die Verb. $C_6H_5.C:C.Cu$, durch Einw. von Zinkäthyl erhält man Phenyläthylacetylen:

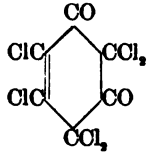
$$2C_6H_5.C:CJ + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + 2C_6H_5.C:C.C_2H_5.$$

(Gz. **22**. II. 94—99. 7/8. Palermo.) SACHSSE.

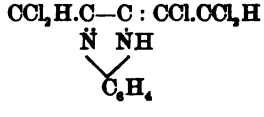
Victor Meyer und **Wilhelm Wachter**, *Über Jodosobenzoësäure. o-Jodbenzoësäure* löst sich in rauchender HNO_3 beim Erwärmen, kocht man einige Augenblicke auf, so fällt nach dem Verd. mit Wasser *Jodosobenzoësäure*, $C_6H_4<^{JO}_{COOH}$, oder vielleicht auch $C_6H_4<^{J-OH}_{CO}>O$, Blättchen aus sd. W., F. 209° unter Zers., scheidet aus KJ-Lsg. Jod ab, giebt mit konz. HCl Cl und Jodbenzoësäure, mit HNO_3 und Zn-Staub Benzoësäure. Die ammoniakalische Lsg. giebt mit $AgNO_3$ einen Nd., der reine Jodosobenzoësäure ist. m- u. p-Jodbenzoësäure werden durch HNO_3 einfach nitriert. (B. **25**. 2632—35. 19/9. [8/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Th. Zincke und **O. Fuchs**, *Über die Einwirkung von Chlor auf 1,3,5-Dioxybenzoësäure und über Hexachlor-m-diketo-R-hexen.* Bei der Einw. von Chlor auf die symmetrische Dioxybenzoësäure findet zunächst Substitution statt, und können hierbei sowohl 2,4- oder 2,6-Dichlor-s-dioxybenzoësäure, $C_6Cl_2(OH)_2HCO_2H$ (F. 202°, farblose Nadeln aus Benzol-Benzin, wl. in Benzin, ll. in A. etc. — Acetylverb. schm. bei 179°, Natriumsalz ll.), als auch Trichlor-s-dioxybenzoësäure, $C_6Cl_3(OH)_2CO_2H$ (F. 192°, weiße Nadeln aus Benzol-Benzin, ll. in A. etc. — Acetylverb. Nadeln vom F. 207°. — Natronsalz der Acetylverb. wl. in Natronlauge. — Methylester vom F. 116°, farblose Nadeln), mittels der Acetylverbb. isoliert werden. Beide Substitutionsprodukte liefern bei fortgesetzter Einw. von Chlor (ohne zu kühlen) Hexachlor-m-diketo-R-hexen (I), $C_6Cl_6O_2$ (F. 115°, K. 159—160°, bei 13—15 mm farblose Tafeln oder Prismen aus Eg., ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in Bzn., Geruch stechend, zu Thränen reizend). Dieser Körper zeigt folgendes Verhalten: 1. Reduktionsmittel, z. B. $SnCl_2$

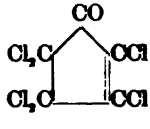
I



II



III

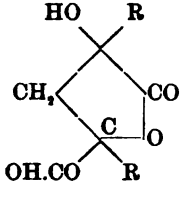


führt das Hexachlor-m-diketon (Eisessiglsg.) in Tetrachlorresorcin, $C_6Cl_4(OH)_2$ (F. 141°, farbl. Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl., Eg.) über, dessen Acetylverb. (F. 145°, zl. in Eg. etc.) in Nadeln krystallisiert. Da Tetrachlorresorcin nicht in ein Chinonderivat umgewandelt werden kann, ist zu schließen, daß derartige Benzolderivate (Metachinone) nicht existenzfähig sind. — 3. Bei Ggw. von Essigsäure wird das Hexachlordiketon durch essigsaures Natron glatt gespalten, und resultiert Dichloracetyltetrachlorcroton-

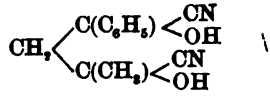
säure, $CCl_3H.CO.CCl : CCl.CCl_2.CO_2H$ (F. 112°, farblose Säulen aus h. Bzn., ll. in Ä., A., Bzl.). — Methylester, $C_7Cl_6O_3H_4$ (F. 93°, farblose Täfelchen, ll. in A. etc.). — 3. Die Benzollsg. des Hexachlordiketons giebt mit Ammoniak das Amid der Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure, $CCl_3H.CO.CCl : CCl.CCl_2.CO.NH_2$ (F. 181°, weifse seidenglänzende Nadeln, ll. in A., Eg.). — 4. Die Ketonsäure (2.), $C_6Cl_6O_3H_2$, spaltet beim Kochen mit W. CO_2 ab u. liefert das Keton $C_5Cl_6H_2O$ (K. 147—148° bei 20—25 mm, bernsteingelbes, stark lichtbrechendes Öl von zu Thränen reizendem Geruch). Letzteres bildet mit o-Phenylendiamin unter Austritt von 1 Mol. H_2O und 1 Mol. HCl das *Azin* (II), $C_{11}Cl_5N_2H_7$ (F. 126°, strohgelbe Nadeln, zl. in h. Eg., Ä., Bzl.) und steht daher die CO-Gruppe neben CCl. — Sowohl aus dem Keton $C_5Cl_6H_2O$ als auch aus der Ketonsäure $C_6Cl_6O_3H_2$ entsteht mittels Anilin das Anilid, $C_5Cl_5H_2(NHC_6H_5)O$ (F. 89°, gelbe Nadeln, ll. in Ä., Eg., Bzl$_2$), in letzterem Falle unter CO_2-Entwickelung. — 5. Die Spaltung des Hexachlor-m-diketo-R-hexens mit unterchloriger Säure führt zu Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure, $CCl_3.CO.CCl : CCl.CCl_2.CO_2H$ (F. 117°, wasserhelle Säulen oder Nadeln aus h. Bzn., grofse Krystalle aus Ä.-Bzn., ll. in A., Ä., Bzl., Eg. — Methylester vom F. 90°, farblose Säulen), welche sich wie folgt verhält: a. Die Säure zersetzt sich mit W. zu dem Keton C_5Cl_7HO (K. 182—185° bei 13 bis 15 mm, hellgelbe, stark lichtbrechende Fl.). Letzteres giebt mit o-Phenylendiamin das Azin $C_5Cl_6(N_2HC_6H_4)H$ (F. 149°, strohgelbe Nadeln aus h. A.), mit Anilin das Anilid $C_5Cl_6(NHC_6H_5)HO$ (F. 134°, gelbe Nadeln aus h. A.). — b. Beim Erhitzen zersetzt sich die Ketonsäure $C_6Cl_7O_3H$ vorwiegend zu Hexachlorketopenten (III) C_5Cl_6O. — c. Durch Alkali wird die Säure $C_6Cl_7O_3H$ zu Tetrachlorglutaconsäure, HOCO. $CCl_2.CCl : CCl.CO_2H$ (F. 109—110°, farblose Tafeln und Blätter, ll. in Bzn. etc.) zersetzt. (B. **25**. 2680—98. 19/9. [12/8.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

M. Carlson, *Säuren aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons.* Säuren der allgemeinen Formel $R.C(OH).CH_2.C(OH)R'$ enthalten zwei Carboxyle, deren jedes
ĊOOH ĊOOH
zu je einem Hydroxyl in α- u. γ-Stellung steht. Es können sich also zwei γ-Laktonringe bilden, unter Berücksichtigung geometrischer Vorstellung aber nur einer, denn in dem Monolakton, I, ist die Entfernung zwischen Carboxyl und Hydroxyl gröfser

I



II



geworden etc. Das Dicyanhydrin des Benzoylacetons, II, giebt nun bei der Verseifung zwei Monolaktone, übrigens in schlechter Ausbeute, $C_{12}H_{12}O_5$, Nädelchen, F. 174—175°, u. Nadeln, F. 163°, beide geben weiterhin dieselbe Dioxysäure, $C_{12}H_{14}O_6$, Nädelchen, F. 168°. Ein Dilakton wurde noch nicht erhalten, Versuche zur Gewinnung werden aber noch angestellt. (B. **25**. 2728—31. 19/9. [13/8.] Leipzig. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Otto Fischer und **Hugo Wreszinski**, *Einwirkung von Formaldehyd auf Orthodiamine.* Durch die Verss. von HINSBERG sind die von LADENBURG entdeckten sogen. Aldehydine als tertiäre Anhydrobasen (Imidazole) erkannt worden. Das einfachste Glied dieser tertiären Imidazole ist das sog. Methylmethenylphenylenamidin, das FISCHER (**89**. I. 589) ebenso wie die entsprechende Toluylenverb. schon vor einiger Zeit gewonnen hat. Es war nun zu erwarten, dafs diese einfachsten Repräsen-

tanten der tertiären Anhydrobasen auch aus Formaldehyd nach der Rk. von LADENBURG darzustellen seien. Dies ist in der That der Fall, wenn man die schwach salzsaure Lsg. der betreffenden Diamine mit etwas überschüssigem Formaldehyd versetzt. Wesentlich anders liegt aber die Sache, wenn man Formaldehyd in neutraler Lsg. auf Orthodiamine einwirken läfst. Hierbei entstehen Basen, welche aus 2 Mol. Diamin und 4 Mol. Aldehyd unter Austritt von 4 Mol. W. gebildet wurden, nach der Gleichung z. B. für o-Phenylendiamin:

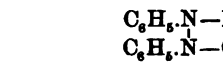
$$2C_6H_8N_2 + 4CH_2O = C_{16}H_{16}N_4 + 4H_2O.$$

Vf. hat Formaldehyd einwirken lassen auf o-Phenylendiamin, 1, 3, 4-Toluylendiamin und α-Naphtylendiamin und beschreibt die gewonnenen Basen und einige von deren Salzen. Dargestellt wurde ferner das Methenylnaphtylamidin und sein Methylprod., das Methylmethenylnaphtylenamidin, um dieses mit der aus Formaldehyd und o-Naphtylendiamin entstehenden Base zu vergleichen. Beide sind verschieden von einander. (B. **25**. 2711—15. 19/9.) SACHSSE.

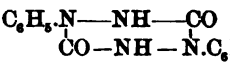
G. Pulvermacher, *Kondensationen mit Formaldehyd.* Je 2 Mol. Nitranilin vereinigen sich ähnlich wie die Säureamide (**92**. I. 431) mit einem Molekül Formaldehyd. Man setzt zu der sd. alkohol. Lsg. des Nitranilins die 40%ige Formaldehydlsg. und schüttelt, worauf Erstarrung eintritt. Beschrieben sind: *Methylendi-m-nitranilin*, $CH_2(NH.C_6H_4NO_2)_2$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 213°, $CH_2(NH.C_6H_4NO_2)_2$. $2C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, F. 120°; $CH_2(NH.C_6H_4.NO_2)_2.H_2PtCl_6$, goldgelbe Stäbchen; *Methylen-di-p-nitranilin*, $CH_2(NH.C_6H_4NO_2)_2$, citrongelbe Nadeln, F. 232°; *Methylendi-o-nitranilin*, $CH_2(NH.C_6H_4.NO_2)_2$, goldgelbe Nadeln, F. 195°. Bei analoger Behandlung bildet sich aus Anilin nur Anhydroformaldehydanilin. (B. **25**. 2762—65. 19/9. [15/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Peratoner und **G. Siringo**, *Einwirkung von Phosgen auf Natriumphenylhydrazin.* Die Einw. von Kohlenoxychlorid auf Phenylhydrazin wurde zuletzt von HELLER (**91**. II. 468) untersucht. Derselbe zeigte, dafs dabei Diphenylcarbazid, $CO(N_2H_2C_6H_5)_2$, entsteht, während durch Einw. von Chlorkohlensäureäthylester Phenylcarbazinsäureäthylester, $C_6H_5.NH.NH.CO_2C_2H_5$, sich bildet. Beim Erhitzen dieses Esters auf 230—240° spaltet sich A. ab, und es entsteht das von PINNER (**88**. 1115) beschriebene Diphenylurazin, dem derselbe die asymmetrische Formel I zuschreibt. PINNER stützt sich dabei auf die Thatsachen, dafs das Diphenylurazin ein Monoacetylderivat und einen Monomethyläther liefert, während man zweifach substituierte Verbb. erhalten müfste, wenn die beiden NH-Gruppen sich unter gleichen Bedingungen befänden. Andererseits mufs man annehmen, dafs das aus 2 Mol. des Ä. $C_6H_5.NH.NH.CO_2C_2H_5$ gebildete Diphenylurazin symmetrisch nach II gebildet ist:

I



II



Unter diesen Umständen hielten Vff. es für wünschenswert, die Einw. von Kohlenstoffoxychlorid auf Na-Phenylhydrazin zu untersuchen, um ein mit dem PINNER'schen identisches oder davon verschiedenes Diphenylurazin zu erhalten, das aber in jedem Falle zwei Imidgruppen in symmetrischer Stellung enthalten mufste. Das Prod. der Einw. von Phosgen auf Na-Phenylhydrazin besitzt die der Formel $C_7H_6N_2O$ entsprechende Zus., die aber nach der Molekulargewichtsbestimmung auf $C_{14}H_{12}N_4O_2$ verdoppelt werden mufs. Die Rk. erfolgt also nach der Gleichung:

$$3(C_6H_5.N.Na.NH_2) + 2COCl_2 = C_{14}H_{12}N_4O_2 + 3NaCl + C_6H_5.NH.NH_2.ClH.$$

Das bei 148—150° schm. Prod. stellt ein amorphes, schmutzig weifses Pulver dar, das sich leicht in Eisessig zu einer gelblichbraunen Lsg. l., aus welcher W. die Substanz wieder herausfällt. Löst man es in Essigsäureanhydrid, so erhält man unter allen Umständen nur ein Acetylderivat, $C_{14}H_{11}N_4O_2.C_2H_3O$. Trotzdem dafs das Diphenylurazin der Vff. die beiden Imidgruppen in identischer Stellung zum Reste des Mol. enthalten mufs, liefert es doch mit Essigsäureanhydrid nur ein Monoacetylderivat. Es ist also nicht nötig, mit PINNER die Dissymmetrie im Mol. des Diphenylurazins anzunehmen, um das verschiedene Verhalten der NH-Gruppen bei der Ätherifikation zu erklären. (Gz. **22**. II. 99—105. 7/8. Palermo.) SACHSSE.

Arnold Reissert, *Über α-Phenylhydrazidopropionsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat 1884 eine Verb. als α-Phenylhydrazidopropionitril beschrieben, welche MILLER u. RHODE (**92**. II. 325) auf anderem Wege erhielten und für symmetrisch in Bezug auf den Hydrazinrest erklären. Nach ihnen liegt vor $C_6H_5.NH.NH.CH(CH_3)COOH$, nach Vf. $C_6H_5.N(NH_2).CH(CH_3)COOH$. Letztere Meinung stützte sich auf die Verschiedenheit des F. des Verseifungsprod. 187°, von dem der bekannten symmetrischen Säure, 172°, ferner darauf, dafs mit Sn und HCl neben NH_3 α-Anilidopropionsäure gebildet wurde. Vf. giebt nun zu, dafs seine Säure unrein war, nämlich Phenylhydrazinbrenztraubensäure enthielt. Dies beruht darauf, dafs der Phenylhydrazidopropionsäureester leicht sich zu Phenylhydrazinbrenztraubensäureester oxydiert, und zwar schon im Exsikkator. Hierbei wird er — an sich stets ölig — fest, die entstehenden Nadeln haben F. 116°. Um die Entstehung der Anilidopropionsäure bei der Reduktion zu erklären nimmt Vf. an, dafs die konz. HCl diese Umlagerung bewirkt, bei einem Vers., dies — ohne Zugabe von Sn — zu bewirken, konnte die Säure nur qualitativ nachgewiesen werden. Da hiernach die as-α-Phenylhydrazidopropionsäure noch unbekannt ist, hat Vf. versucht, sie durch Reduktion von *α-Nitrosanilidopropionsäure*, $C_6H_5.N(NO)CH(.CH_3).COOH$, F. 88,5°, durch HCl u. KNO_2 aus Anilidopropionsäure darzustellen. Das Ergebnis liegt noch nicht vor. (B. **25**. 2701—5. 19/9. [11/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Willgerodt, *Über die Konstitution der Nitrosoazoverbindungen.* (S. auch **92**. II. 523.) Werden Phenylazimidobenzol, resp. Dinitrosoazobenzol, resp. beide Nitrodinitrosoazobenzole mit der 20fachen Menge Salpeterschwefelsäure (1 : 1) gekocht, so resultiert Tetranitrophenylazimidobenzol (I), $C_{12}H_5N_7O_8$ (F. 195—196°, hellgelbe Platten oder Prismen aus Eg., weifsgelbe Nadeln mit 2 Mol. Krystallbenzol aus Bzl.)

I

$$(NO_2)_2^{2.4}C_6H_3—N^1—N^6—C_6H_3(NO_2)_2^{1.3}$$
$$\qquad\qquad\quad N^5$$

Das Vorhandensein der Azimidgruppe und des m-Dinitro-o-phenylenradikals ergiebt sich aus dem Entstehen des Körpers aus dem Phenylazimidobenzol u. aus den α- und β-Dinitrosonitroazobenzolen. Der unsymmetrische m-Dinitrophenylrest ergiebt sich aus den Nitrierungsregeln. — Um zu prüfen, ob wahre Nitrosoazoverbb. existieren, welche dann bei der Nitration in Azimidokörper übergehen, behandelte (Kochen) Vf. in gleicher Weise (wie oben) sowohl Mononitromononitroso-, als auch Dinitromononitrosoazobenzol mit Salpeterschwefelsäure und erhielt dabei nicht Tetranitrophenylazimidobenzol, sondern Tetranitrophenylazoximidobenzol (Tetranitronitrosoazobenzol), $(NO_2)_2C_6H_3.N_2O : C_6H_3(NO_2)_2$ (Z. 192°, gelbe Prismen aus Eg., sll. in Aceton, aus Bzl. und Toluol mit 2 Mol. Krystall-KW-stoff). Es ist demnach eine Reduktion u. Oxydation der Nitrosogruppen in den Nitrosoazoverbb. beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure nicht anzunehmen. Hinsichtlich der somit durch kein Experiment direkt bewiesenen Existenz wahrer Nitrosoazoverbb. ist noch zu bemerken, dafs Analogiefälle

LIBRARY OF THE

für die Möglichkeit sprechen, daſs Reduktion und Oxydation zweier Nitrosogruppen in Dinitrosoazokörpern unter Umständen durch einander bedingt werden können. Die vom Vf. und seinen Schülern dargestellten Nitrosoazokörper erscheinen nach den Thatsachen als Abkömmlinge der ZINCKE'schen Azimidoverbb., und existieren demnach in Übereinstimmung mit dem Anspruch V. MEYER's bis jetzt keine wahren Nitrosoverbb. (B. **25**. 2661—64. 19/9. [11/8.] Freiburg i. Br.) WACHTER.

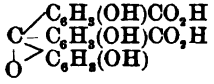
C. Nissen, *Über α,β-Dichlorzimmtsäure (Phenylpropiolsäuredichlorid.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalt gehaltene Lsg. von Phenylpropiolsäure in Chlf., bis nichts mehr absorbiert wird, und Verdunsten der Lsg. erhält man das schon von ROSER und HASELOFF beschriebene halb breiige Produkt. Letzteres auf Porzellan abgesaugt, der Rückstand in Chlf. gelöst und die Lsg. mit Lg. gefällt, führt zu α,β-Dichlorzimmtsäure von der sterischen Formel $\begin{matrix} C_6H_5—C—Cl \\ HOCO—C—Cl \end{matrix}$ (F. 120—121°, Blättchen, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., unl. in PAe., k. W.). Eine zweite stereo-isomere Säure wurde hierbei nicht gefunden. — Derivate: 1. Ammoniumsalz, $C_6H_5.CCl{=}CCl.CO_2NH_4$, Nadeln. — 2. Silbersalz, weiſse Nadeln, l. in sd. W. — 3. Methylester, $C_{10}H_8Cl_2O_2$, farbloses Öl. — Das Chlor ist in der α,β-Dichlorzimmtsäure so fest gebunden, daſs wiederholtes Kochen (im Ganzen 20 Stunden) mit A. und Zink zur Resubstitution notwendig war. Die resultierende Säure erwies sich fast vollständig als Zimmtsäure, und war die erhoffte Allozimmtsäure daneben nicht mehr sicher nachzuweisen. Möglicherweise ist die erstgebildete Allozimmtsäure bei dem langen Kochen mit Zn und A. in Zimmtsäure übergegangen. (B. **25**. 2664—67. 19/9. [11/8.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

G. Pulvermacher und **W. Loeb**, *Zur Kenntnis des Carbazols.* (Vorl. Mitt.) Carbazol läſst sich bekanntlich leicht als K-Verb. durch Jodmethyl und dessen Homologe alkylieren, Einw. von Methylenjodid oder Trithioformaldehyd ist erfolglos. 40%ige Formaldehydlsg. oder Trioxymethylen bildet *Methylencarbazol*, $CH_2(NC_{12}H_8)_2$, Nadeln aus heiſsem Anilin, F. noch nicht bei 280°; Tetranitromethylencarbazol, $CH_2(NC_{12}H_6[NO_2])_2$, gelbe Blättchen aus Eg. durch W. (B. **25**. 2766—67. 19/9. [15/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

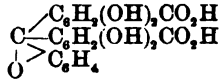
N. Caro, *Über Oxyaurine und Oxyaurincarbonsäuren.* (II. Mitteilung.) Anschlieſsend an die I. Mitteilung (**92**. I. 742) fügt Vf. derselben noch einige ergänzende Verss. bei: 1. *Oxyaurindicarbonsäure* (I), $C_{21}H_{14}O_8$ (Z. 140°, rotes mikrokrystallin. Pulver aus h. verd. A.; wl. in W.; ll. in A.; unl. in Ä.), erhalten durch Lösen (ev. bei 60°) von 1 Mol. Methylendisalicylsäure und 1 Mol. Resorcin in 4 Tln. konz. Schwefelsäure, Eintragen der abgekühlten Lsg. unter starkem Umrühren in eine Nitrose (4 Tle. konz. H_2SO_4 und ½ Tl. $NaNO_2$) und Eingieſsen der Lsg. in W. — Gereinigt wird der ausgefällte Farbstoff durch Überführung in die farbl. Schwefligsäureverb. (Lösen in Alkali, Versetzen der Lsg. mit $NaHSO_3$-Lsg. und partielles Neutralisieren mit HCl) und Erhitzen (2 Stdn.) derselben auf 100°. — Salze derselben: Ba-, Ca-, Pb-, Al- und Fe-Salze sind swl., resp. unl. in W. und dunkelrot bis rotblau. Das *Calciumsalz*, $C_{21}H_{12}O_8Ca$, wurde, wie die folgenden (s. u.) durch Fällen der ammoniakal. Lsg. der freien Säure (mit $CaCl_2$) dargestellt. — 2. *Dioxyaurindicarbonsäure* (II), $C_{21}H_{14}O_9$, aus 1 Mol. Methylendiresorcylsäure und 1 Mol. Phenol wie bei (1.). — *Calciumsalz*, $C_{21}H_{12}O_9Ca$. — 3. *Trioxyaurindicarbonsäure*, $C_{21}H_{14}O_{10}$ (mikr. Blättchen, l. in h. W., A.; unl. in Ä., Bzl.), aus Methylendiresorcylsäure (1 Mol.) und Resorcin (1 Mol.) wie bei (1.). — *Calciumsalz*, $C_{21}H_{12}O_{10}Ca$. — 4. *Tetraoxyaurindicarbonsäure*, $C_{21}H_{14}O_{11}$ (rotviolettes Pulver, l. in A., h. W., Alkalien), aus Methylendigallussäure und Phenol. — *Calciumsalz*, $C_{21}H_{12}O_{11}Ca$. — 5. *Pentaoxyaurindicarbonsäure*, $C_{21}H_{14}O_{12}$, aus 1 Mol. Methylendigallussäure u. 1 Mol. Resorcin

in Lsg. von 1 Tl. konz. H_2SO_4 u. 1 Tl. Eg. bei 5—7°. — *Calciumsalz*, $C_{21}H_{19}O_{12}Ca$ — Diese Aurindicarbonsäuren sind noch sämtlich beizenfärbend, färben jedoch schwächer und weniger schön als die Aurintricarbonsäuren. Resorcylsäure verursacht eine Nüancierung ins Orange, Gallussäure ins Braune. Die Methylendigallussäureabkömmlinge färben schlecht. Hinsichtlich der Absorptionsspektra besitzen die Abkömmlinge der Salicylsäure und des Phenols eine Auslöschung zwischen D und b, die Abkömmlinge des Resorcins u. der Resorcylsäure (β) eine Auslöschung zwischen b u. F. Die gemischten Abkömmlinge zeigen beide Auslöschungen. — Das Resaurin (Trioxyaurin), $C_{19}H_{14}O_6$, von NENCKI und SCHMID färbt Beizen nicht, dagegen, wenn auch nicht schön, das vom Vf. aus Pyrogallol (3 Tle.), Ameisensäure (1 Tl.) u. Zinkchlorid (1 Tl.) bei 80° (4 Stdn.) dargestellte *Hexaoxyaurin* (Pyrogallaurin) (III), $C_{19}H_{14}O_9$ (rotes, sehr hygroskopisches Pulver, ll. in A., W. unl. in Ä.).

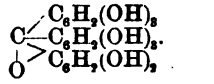
I



II



III

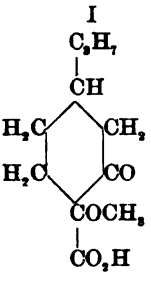


(B. **25**. 2671—75. 19/9. [11/8.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochsch.) WACHTER.

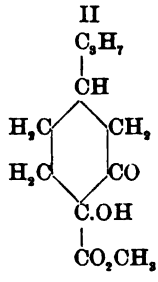
Ernst Täuber und **Egmont Halberstadt**, *Eine neue Synthese des Diphenylenoxyds.* Die **91**. I. 409 erwähnte Tetrazoverb. des Di-o-diamidodiphenyls liefert beim Kochen der wss. salzsauren Lsg. Diphenylenoxyd, das mit Wasserdampf abgetrieben wird. Die Ausbeute beträgt 70% vom angewandten Diamin. (B. **25**. 2745—46. 19/9. [15/8.].) WAGNER.

James Walker, *Methyläther der Camphersäure.* Nach den Ansichten von FRIEDEL über die Konstitution der Camphersäure müfsten deren beiden isomeren Monomethyläther die Konstitution I und II besitzen. Die aus dem Leitungsvermögen festzustellenden Dissociationskonstanten müfsten sehr verschieden sein, und zwar für I gröfser als für Camphersäure, für II nur $^1/_{10}$ so grofs als für diese. In Wirklichkeit sind die Dissociationskonstanten der beiden isomeren sauren Ä. nahezu gleich und etwa halb so grofs wie die Konstante der Camphersäure. Dies war zu erwarten, wenn die Camphersäure eine Dicarbonsäure ist. (British Association. Edinburgh. Meeting 1892. Section B; ChN. **66**. 158, 23/9.) BODLÄNDER.

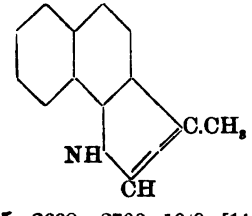
I



II



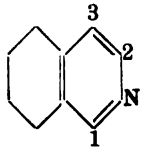
Arnold Reissert u. **A. Junghahn**, *Über das Pr-3-methyl-α-naphtindol.* Chloraceton wirkt auf aromatische Amine unter Bildung von Indolen mit Anilin konnte gar kein Reaktionsprod. isoliert werden, mit α-Naphtylamin entstand, ebenfalls in schlechter Ausbeute *Pr-3-methyl-α-naphtindol*, Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 198°, färbt in alkohol. oder essigsaurer Lsg. den Fichtenspan dunkelblau. *Acetyl-pr-3-methyl-α-naphtindol*, $C_{13}H_{10}N.CO.CH_3$, Nädelchen aus A., F. 228°. (B. **25**. 2698—2700. 19/9. [11/8.] Berlin. I. Univ.-Labor.) WAGNER.



Georg Karau, *Über ein Tetravinylpyridin.* Bei der Darst. des γ-Äthylpyridins (**92**. II. 747) wurde auch eine Base gewonnen, die als Platindoppelsalz gereinigt und

als *Tetravinylpyridin* angesprochen wird. *Tetravinylpyridin*, $C_{13}H_{13}N$, hellgelbes Öl. K. 276—278°, D_0. 1,0515; $(C_{13}H_{13}N)_2.H_2PtCl_6$, orangegelbe Nädelchen. F. 175°; $C_{13}H_{13}N.HAuCl_4$, hellgelbe Nadeln, F. 148°; $C_{13}H_{13}N.HCl.HgCl_2$, Nadeln, F. 146°. (B. **25**. 2776—77. 19/9. [9/8.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

Julius Ephraim, *Über Amidoderivate des Chinolins II.* Die α- und γ-Py-Chlorderivate des Chinolins liefern mit Ammoniak nicht oder sehr schwer Amidochinoline, setzen sich dagegen leicht mit organischen Basen um (FRIEDLÄNDER und WEINBERG, KNORR und KLOTZ). Die Spaltung der aus Phenylhydrazin u. α-Chlorchinolin erhaltenen Hydrazoverb. führte zu einem primären Py-Amin des Chinolins (**91**. II. 813), und ergab sich nach Vf. durch Unters. des α-Chlorlepidins die allgemeinere Giltigkeit dieser Rk. — Resultate: 1. α-Chlorlepidin giebt mit Phenylhydrazin *Phenylhydrazo-α-lepidin*, $C_9H_5(CH_3)N.NH.NH.C_6H_5$ (F. 197°, gelblich-weiße Nadeln aus A.), welches mittels Fe_2Cl_6 in Eg.-Lsg. zu *Phenylazo-α-lepidin*, $C_9H_5(CH_3)N.N:NC_6H_5$ (F. 98°, orangerote Nadeln), oxydiert und durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure u. Phosphor in *Amidolepidin* (F. 133°, weiße Nadeln) u. Anilin gespalten wird. — 2. Bei den dem Chinolin analog konstituierten Naphtochinolinen konnte das α- oder γ-ständige Chloratom ebenfalls durch Basen austauschbar sein, und erhielt auch Vf. aus β-Naphto-Py-γ-chlorchinaldin: a. mittels Anilin das *β-Naphto-Py-γ-phenylamidochinaldin*, $C_{13}H_7N.CH_3.NHC_6H_5$ (F. 168°, weiße Nadeln aus A.) und b. mittels Phenylhydrazin *β-Naphto-Py-γ-phenylhydrazochinaldin*, $C_{13}H_7N.CH_3.NH.NH.C_6H_5$ (F. 189°, gelblichweiße Krystalle aus Bzl.). — 3. Im Isochinolin ist nur das 1- und 2-Kohlenstoffatom mit dem Stickstoff verbunden, und war daher ein Austausch des mit diesen Kohlenstoffatomen verbundenen Halogens gegen Basen möglich. Nach GABRIEL geschieht ein solcher bei den 1-Chlorverbb. des Isochinolins mit $NaOC_2H_5$ gegen die Äthoxylgruppe, nicht aber bei den entspr. 2- und 3-Verbb. — Vf. erhielt aus 1-Chlor-2-phenylisochinolin



a. mittels Anilin das *1-Phenylamido-2-phenylisochinolin*, $C_9H_5N.C_6H_5.NHC_6H_5$ (F. 126°, weiße Nadeln aus A.); b. mittels Phenylhydrazin *1-Phenylhydrazo-2-phenylisochinolin*, $C_9H_5N.C_6H_5.NH.NHC_6H_5$ (F. 185°, Nadeln aus A.). — 4. Mit Anthranilsäure reagiert α-Chlorlepidin unter Salzsäure- und Wasserabspaltung und Bildung eines Körpers der Zus. $C_{17}H_{12}N_2O$ (F. 213°, aus Bzl.), welcher wahrscheinlich Lepidylanthranil ist. (B. **25**. 2706—10. 19/9. [13/8.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Ladenburg, *Über die Piperidincarbonsäuren.* II. *Über die Nipecotinsäure von* **Ladenburg** *u.* **Wendler**. Analog der Pipecolinsäure stellten Vff. die *Nipecotinsäure* (Hexahydronikotinsäure), $C_5H_{10}(CO_2H)N$ (F. 249—250°, durchsichtige, stark lichtbrechende, sehr harte Krystallkrusten aus wenig W. mittels absol. A.), durch Reduktion der Nikotinsäure (10 g in 500 ccm h. absol. A.) mittels metall. Natriums (46 g) unter Erwärmen u. Nachgießen von sd. absol. A. dar, wobei zunächst mittels konz. Salzsäure das *Chlorhydrat*, $C_5H_{10}(CO_2H)N.HCl$ (F. 239—240°, farbl., spröde Krystallmasse, ll. in W., h. A.) gewonnen wird. Weitere Derivate der Nipecotinsäure: 1. *Platinsalz*, $(C_6H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$ (F. 212—213°, orangerote Prismen aus W.). — 2. *Goldsalz*, $C_6H_{11}NO_2HClAuCl_3$ (F. 197°, goldgelbe Nädelchen, ll. in W., A.). — 3. *Quecksilberdoppelsalz*, $C_6H_{11}NO_2HCl.5HgCl_2$ (F. 229—231°, würfelähnliche Krystalle aus konz. Lsg.). — 4. *Jodwismutdoppelsalz* (rubinrote, durchsichtige Krystallkörner). — 5. *Nitrosoverbindung*, $C_5H_9(CO_2H)N.NO$ (F. 111—112°, wasserhelle Prismen aus W.), mittels $NaNO_2$ (zehnfache Menge). — 6. *Methylesterchlorhydrat*, $C_5H_9(CO_2CH_3)NH.HCl$ (F. 215—217°, Nadeln, ll. in W., A.), durch Eindampfen der wss. Lsg. von 1 Mol. Chlorhydrat und 1 Mol. Natriumcarbonat, Trocknen der Masse bei 130°, Erhitzen derselben mit 1 Mol. Jodmethyl auf 100° (5—6 Stdn. Rohr), Überführen

in das wl. Quecksilberdoppelsalz nach vorherigem Behandeln mit Ag_2Cl_2 u. Zerlegen des Hg-Salzes mit H_2S. — 7. r-Methylnipecotinsäuremethylesterplatinchlorid, $[C_5H_9(CO_2CH_3)NCH_3.HCl]_2PtCl_4$ (F. 233—235°, Täfelchen, ll. in h. W.; zwl. in k. W.), erhalten bei Anwendung eines Überschusses von CH_3J (mehr als 2 Mol.) u. Erhitzen auf ca. 120°, sonst wie bei (6.).

III. *Über die Isonipecotinsäure von* **A. Ladenburg** *u.* **G. Karau.** Zur Darst. der *Isonipecotinsäure*, $C_5H_9(CO_2H)NH$ (schwärzt sich gegen 300°, wasserhelle, dann undurchsichtige verästelte Nadeln, sll. in W., verd. A.; fast unl. in absol. A.; konz. wss. Lsg. von schwachsaurer Rk.), wurde zunächst nach der Methode von Ladenburg (**88.** 1180) γ-Äthylpyridin mittels 5%ig. $KMnO_4$ in der Kälte zu Isonikotinsäure oxydiert, diese dann durch Natrium u. Amylalkohol reduziert, die entstandene Säure aus der Reaktionsmasse durch Überführung in die *Nitrosoverbindung* $C_5H_9(CO_2H)N.NO$ (F. 101°; sintert bei 98°, weiße Nädelchen, ll. in W., A.) und Ausschütteln mit Chlf. entfernt und letztere durch HCl u. Silberoxyd in die freie Säure umgewandelt. — Weitere Derivate der Isonipecotinsäure: 1. *Chlorhydrat*, $C_5H_8(CO_2H)NH.HCl$ (F. 228° unter Zers., wasserhelle rhombische Prismen, ll. in W., A.). — 2. *Platindoppelsalz*, $[C_5H_{10}N(CO_2H)HCl]_2PtCl_4$ (F. 239°; schwärzt sich bei 230°, gelbe Prismen, zll. in W.). — 3. *Golddoppelsalz* (F. 195—197°, rhombische Tafeln). — Ein Vergleich der drei synthetisch dargestellten und allein durch die Theorie vorhergesehenen Piperidincarbonsäuren mit zwei aus natürlichem Material gewonnenen Piperidincarbonsäuren (Liebermann's Hygrinsäure und Zucco's aus Chrysanthemin hergestellte Säure) zeigt die Verschiedenheit derselben. Die Isomerie derselben läßt sich noch nicht erklären, und sind dieselben vielleicht stereoisomer. Raumisomerie ist schon bei Monosubstitutionsprodukten des Piperidins möglich, da sich das Radikal, welches die dritte nicht dem Ring angehörende Valenz des Stickstoffs bindet, zu der das Piperidin monosubstituierenden Gruppe in cis- oder in trans-Stellung befinden kann. (B. **25**. 2768—75. 19/9. [9/8.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Richard Fischer, *Die Alkaloide von Sabadilla.* Zur Extraktion der Alkaloide von Sabadillasamen (Asagraea officinalis) ist die Ggw. einer Säure in der Extraktionsflüssigkeit nicht nötig. Perkolation führt am besten und einfachsten zum Ziele. Verjagung des A. auf dem Wasserbade bietet keinen Nachteil gegen Verdunstung des Perkolats an der Luft u. gestattet die Wiedergewinnung des A. Zur Reinigung des Gemisches der Alkaloide ist Auflsg. mit Ä. u. Ausfällung mit PAe. am meisten geeignet. Analysen der Alkaloide des Sabadillasamens hat der Vf. nicht vorgenommen. (JAm. **14**. 226—32. Univ. of Michigan. Sept.) Bodländer.

Arthur P. Chadbourne, *Über Tropacocaïn, ein Benzoylpseudotropeïn, eine neue Cocabase und dessen Wert als lokales Anästheticum.* Das von Liebermann und Giesel studierte Benzoyl-ψ-tropeïn hat Vf. auf seine physiologische Wirkung untersucht; er nennt es der Kürze halber Tropacocaïn. Dasselbe verhält sich in den Hauptpunkten dem Cocaïn gleich, unterscheidet sich aber von letzterem durch seine geringere Giftigkeit. Diese in Verb. mit dem Umstand, daß die lokale Anästhesie schneller und nach verdünnteren Lsgg. eintritt, auch durchschnittlich länger anhält, als nach Cocaïn, ließen praktische Verss. an Menschen gerechtfertigt erscheinen. Die letzteren lieferten günstige Resultate und zeigten, daß in einigen Fällen das Tropacocaïn besser als das Cocaïn war. Schädliche Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. (TMon. **6**. 471—73. Boston. Pharmakol. Inst. d. Univ. Berlin.) Proskauer.

Max Siegfried, *Über die chemischen Eigenschaften des retikulierten Gewebes.* Vf. hat das retikulierte Gewebe, welches F. Mall (ASa. **17**. 299) eingehend histologisch untersucht hat, chemisch geprüft und gefunden, daß es aus einer leimgebenden Substanz und einem neuen Proteïnkörper, den Vf. *Retikulin* nennt, besteht. Hier-

durch wird der Befund A. YOUNG's (The Journ. of Physiol. **13**. 332), daſs man aus retikuliertem Gewebe durch Kochen mit W. Leim erhält, bestätigt, nicht aber dessen Ansicht, daſs dieses Gewebe kollagenes Gewebe sei.

Das *Retikulin* enthält im Mittel 52,9% Kohlenstoff, 7,0% Wasserstoff, 15,6% Stickstoff, 1,9% Schwefel, 0,3% Phosphor und 2,3% Asche. Der Phosphor ist nicht anorganisch, sondern organisch gebunden. Durch Erhitzen mit W. oder sehr verd. Alkalien wird eine phosphorfreie, sonst ähnliche Zus. wie das Retikulin besitzende Substanz und ein phosphor- und schwefelhaltiger Körper erhalten. Bei der Zers. mit Salzsäure liefert das Retikulin Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Lysin, Lysatinin und Amidovaleriansäure, kein Tyrosin. Die ausführliche Mitteilung dieser Unters. soll demnächst erfolgen. (ASa. 1892. 1. Aug.; Sep. v. Vf.) ARENDT.

Léo Vignon, *Rotationsvermögen des Fibroins.* In früheren Mitteilungen (**92**. I. 254. 366) hat Vf. gezeigt, daſs Seidenleim u. Fibroin auf polarisiertes Licht wirken. Diese Verss. wurden mit dem Leim in einer wss. Natronlsg. und für das Fibroin in saurer Lsg. gemacht. Es entstand aber nun die Frage, ob diese Lösungsmittel nicht verändernd gewirkt haben. Vf. hat diese Frage wenigstens für das Fibroin zu lösen gesucht, indem er eine Lsg. desselben in HCl mit A. fällte und dann nachwies, daſs das gefällte Prod. im wesentlichen dieselben Eigenschaften hat, wie das ursprüngliche. (Cr. **115**. 442—44. [19/9.*].) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Berthelot und **G. André**, *Kieselsäure in den Pflanzen.* (An. [6.] **27**. 145—64. — **92**. I. 485.) ARENDT.

Ernst Freund, *Das Vorkommen von tierischem Gummi im normalen Blute.* Ochsenblut wurde mittels Zinkcarbonats enteiweiſst, filtriert, der Nd. mehrmals in h. W. aufgekocht und gewaschen, sodann Filtrat und Waschwasser bei geringer Temperatur auf 1 l eingedampft und nun nach LANDWEHR mit Kupfersulfat und Natronlauge gefällt. Der das tierische Gummi enthaltende Nd. wurde abfiltriert, ausgewaschen, in wenig HCl gelöst und so lange mit Ammoniak versetzt, als der entstehende Nd. von Kupferoxydhydrat sich noch löst, und sodann mit dem dreifachen Vol. 95%igem A. vers. u. auf 60° erwärmt. Der entstandene Nd. wurde abfiltriert, mit A. gewaschen, in wenig mit HCl angesäuertem W. gelöst und mit A. nochmals gefällt, filtriert, mit A. und Ä. gewaschen und getrocknet. Aschegehalt des Nd. 2,4%. 4 l Blut geben 0,82 g einer nach dem Verfahren für tierisches Gummi isolierbaren Substanz. Dieselbe stellt ein weiſses, mehlartiges Pulver dar, das sich in W. zu einer nicht opalisierenden, schäumenden Fl. löst. Durch Einw. von Säuren wird die Fl. gegen FEHLING'sche und KNAPP'sche Lsg. reduzierend. Hefe ruft weder in dieser Fl., noch in der Lsg. der ursprünglichen Substanz Gärung hervor. Eine Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes lieſs sich nicht beobachten. Zus. der N-freien Substanz: C 43,92—44,37, H 6,30—6,20. Auch aus normalem menschlichen Blute lieſs sich nach derselben Methode tierisches Gummi darstellen. (CPh. **6**. 345—47. 10/9.) SACHSSE.

Luigi Zoja, *Uroerythrin und Hämatoporphyrin im Harne.* Die hauptsächlichsten Merkmale des *Uroerythrins* sind: 1. Das spektroskopische Verhalten, zwei Absorptionsstreifen ungefähr von λ 550—525 und λ 510—484 von fast gleicher Intensität, durch eine Verdunklung vereinigt. 2. Die sehr groſse Lichtempfindlichkeit der Lsgg. 3. Die Grünfärbung durch Alkalien. 4. Die Beschaffenheit der durch Urate sowie durch Pb-, K- und Ba-Salze erhaltenen Ndd. Das Uroerythrin befindet sich im Harne wahrscheinlich als Salz (Na-Salz) in Verbindung mit Uraten. Die

Uroerythrinurie hängt wahrscheinlich stets von einer Affektion der Leber ab. Das *Hämatoporphyrin* ist charakterisiert: 1. Durch das Spektrum seiner sauren und alkalischen Lsg. 2. Durch die Beschaffenheit seiner metallischen Verbb. 3. Durch die Entwicklung von Pyrroldämpfen beim Erhitzen der trocknen Substanz. 4. Durch die Entwicklung eines skatolähnlichen Geruches und Bildung einer urobilinoiden Substanz bei der Einw. von HCl und Zn. 5. Durch eine der GMELIN'schen ähnliche Rk. mit Salpetersäure. Das Hämatoporphyrin des Harns ist identisch mit dem durch Einw. von Reduktionsmitteln auf Hämatin erhaltenen Hämatoporphyrin. MC. MUNN's Hämatoporphyrin ist wenigstens in der Regel ein Gemisch von Urobilin und Hämatoporphyrin. Das Hämatoporphyrin ist im Harne in den verschiedensten Verhältnissen und wahrscheinlich als solches enthalten. Wenn der Harn Hämatoporphyrin enthält, findet man stets eine Affektion der Leber allein oder gleichzeitig mit einer Läsion anderer der Hämatopoiesis gewidmeten Organen. (Cm. 1892. 705 bis 706. 24/9. Parma. Med. Klinik.) SACHSSE.

Th. Rosenheim, *Über das Vorkommen von Ammoniak im Mageninhalt.* Vf. bestimmte das Ammoniak im Mageninhalt in der Weise, daſs derselbe filtriert wurde; das Filtrat wird durch Essigsäure u. Tannin enteiweiſst u. dann nach der SCHLÖSING'schen Methode weiter behandelt. — In den Magensäften Gesunder waren in allen Phasen der Verdauung und nach Einnahme der verschiedensten Nahrungsgemische gewisse Quantitäten von NH_3, meist 0,1—0,15‰ vorhanden. In diesen Grenzen schwankten auch die Werte bei vielen Magenkranken, wurden aber auch gelegentlich höher gefunden. Das Ammoniumchlorid ist ein nicht zu unterschätzender Bestandteil des Magensaftes, u. daher muſs bei den Bestimmungen des Gesamtchlors darin auch darauf Rücksicht genommen werden. Bisher ist der Wert für letzteres aus dem Grunde stets zu hoch gefunden worden, weil man das Ammoniumchlorid als Salzsäure berechnet hatte. Dies trifft das Verf. von HAYEM und WINTER, sowie von MARTIUS und LÜTTKE (**92**. I. 143). Der Fehler beträgt ca. 10%. (Ckl. **13**. 817—19. 1/10. Berlin. Klin. des Prof. SENATOR.) PROSKAUER.

Rudolf Cohn, *Das Auftreten acetylierter Verbindungen nach Darreichung von Aldehyden.* Versuche, die Vf. mit JAFFE (**87**. 1382; **89**. I. 225) angestellt hatte, führten zu dem Resultate, daſs sich Furfurol im Tierkörper im wesentlichen wie Benzaldehyd, bezw. Benzoësäure verhält, indem es zum Teil als Brenzschleimsäure, zum Teil durch Paarung dieser mit Glykokoll (bei Säugetieren) oder mit Ornithin (bei Vögeln) als Pyromykursäure, bezw. Furfurornithursäure austritt. Daneben tritt bei Kaninchen und Hunden Furfurol mit Essigsäure unter Wasseraustritt zu Furfurakrylsäure zusammen, die dann mit Glykokoll sich zu Furfurakrylursäure paart und als solche den Organismus verläſst. Es entspricht diese Synthese derjenigen der Zimmtsäure, die nach der PERKIN'schen Methode aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron leicht erhalten werden kann. Um zu sehen, ob diese Synthese im Tierreiche weiter verbreitet wäre, prüfte Vf. eine Reihe anderer Aldehyde mit zunächst negativem Erfolge. Nach Benzaldehyd gelang es, keine Zimmtsäure nachzuweisen, ja selbst in den Tierkörper eingeführte Zimmtsäure wurde fast vollständig in Benzoësäure zurückverwandelt. Auch die Versuche mit Thiophenaldehyd verliefen resultatlos u. ergaben nur, wie die früheren Verss. mit Thiophensäure (**89**. I. 225), Thiophenur, in diesem Falle in Verbindung mit Harnstoff. Ungepaarte Thiophensäure wurde nicht gefunden und ebensowenig die gesuchte Akrylsäureverb. Man konnte daran denken, daſs dieselbe zwar gebildet, aber im Organismus wieder in Thiophensäure zurückverwandelt wird, eine Vermutung, die auch durch einen Versuch eine gewisse Stütze erhielt.

Daſs die Versuche mit Benzaldehyd erfolglos waren, konnte daran liegen, daſs die möglicher Weise gebildete Zimmtsäure vor ihrer Ausscheidung einer Rückver-

wandlung in Benzoësäure unterliegt, dann aber auch daran, dafs der sichere Nachweis der Zimmtsäure neben grofsen Mengen Benzoësäure sehr schwer ist. Vf. dachte daher daran, sich den Nachweis der fraglichen Synthese dadurch zu erleichtern, dafs er statt des gewöhnlichen Benzaldehyds substituierte, und zwar die drei Nitrobenzaldehyde wählte. Fütterungsversuche mit denselben sind schon von SIEBER und SMIRNOW (**87**. 428) angestellt worden, mit deren Resultaten die des Vfs. indes nicht ganz im Einklange stehen. Nach Verabreichung von *m-Nitrobenzaldehyd* an einen grofsen Hund fand sich im Harne m-nitrohippursaurer Harnstoff. Bei Kaninchen erschien dagegen neben m-Nitrobenzoësäure und m-Nitrohippursäure noch eine Substanz, die sich als Acetylamidobenzoësäure erwies. Auch hier findet also wie bei dem Furfurol eine Paarung mit Essigsäure unter Wasseraustritt statt, obwohl der Vorgang in gewisser Beziehung ein anderer ist. Nach Fütterung mit *o-Nitrobenzaldehyd* fanden sich nur etwa 10% desselben als o-Nitrobenzoësäure wieder, ca. 90% waren zu Grunde gegangen.

p-Nitrobenzaldehyd. In dem Harne fand sich eine krystallisierte Substanz, deren Zus. der Formel $C_{16}H_{14}N_2O_7$ entsprach, und die sich durch Säuren in p-Nitrobenzoësäure und eine Amidosäure spalten liefs. Bei der Reduktion wurden p-Acetylamidobenzoësäure u. p-Amidobenzoësäure erhalten. Vf. hielt daher anfangs die ursprüngliche Substanz für eine Acetyl-p-nitrobenzoyl-p-amidobenzoësäure, $C_6H_4.NCOCH_3.COC_6H_4NO_2.COOH$, fand aber später, dafs es sich um eine einfache Verb. von p-Nitrobenzoësäure und p-Acetylamidobenzoësäure, $C_6H_4.NO_2.CO_2H.C_6H_4.NHCOCH_3.CO_2H$, handelt, die sich auch synthetisch dadurch erhalten läfst, dafs man annähernd gleiche Teile beider Säuren in h. W. l. und zur Krystallisation bringt. Auffallend bleibt allerdings, dafs die Molekulargewichtsbestimmung nur die Hälfte von dem nach der obigen Formel sich berechnenden Gewicht ergab. Es dürfte das aber wohl durch ein ähnliches Verhalten erklärt werden können, wie es nach den ANSCHÜTZ'schen Unterss. der Diacetyltraubensäuredimethyläther und der Diacetylrechtsweinsäuredimethyläther zeigen. Der Vorgang, dem die Substanz im Tierkörper ihre Entstehung verdankt, ist so aufzufassen, dafs ein Teil des eingeführten p-Nitrobenzaldehyds ebenso wie der m-Nitrobenzaldehyd in die Acetylamidobenzoësäure umgewandelt wird und mit noch vorhandener p-Nitrobenzoësäure die Paarung eingeht. Das Primäre und Bestimmende ist demnach auch hier die Synthese mit Essigsäure. (B. **25**. 2457—70. 19/9. Königsberg i. Pr.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Hans Winklehner, *Ausströmungen natürlicher Kohlensäure in Südpersien.* Im südlichen Teile Persiens sind zahlreiche heifse Schwefelquellen vorhanden, welche tertiäre Schichten durchbrechen und Reste früherer vulkanischer Thätigkeit darstellen. Auch Ausströmungen von CO_2 kommen vor, und der Vf. beschreibt drei, vom Volke als Windlöcher bezeichnete Stellen, an denen die CO_2 mit deutlichem Geräusch aus Hohlräumen in mergeligen Kalken hervorströmt. Die Menge der aus einem dieser Windlöcher täglich ausströmenden CO_2 schätzt der Vf. auf 170 000 engl. Kubikfufs. (Ö. **40**. 473—74.) BODLÄNDER.

W. H. Weed und **L. V. Pirsson,** *Vorkommen von Schwefel, Auripigment und Realgar im Yellowstone National Park. Mit einer Figur.* 1. *Schwefel.* Neben den bekannten Geisirs besitzt die genannte Lokalität auch eine rege Fumarolen- und Solfatarenthätigkeit. Besonders ausgezeichnet sind die oft geradezu als „Schwefelberge" bezeichneten Krater Hills, Hügel, die sich bis zu 45 m Höhe über ihre Umgebung erheben und aus stark zersetztem Ryolith bestehen. Spalten, aus denen jetzt

noch Dämpfe aufsteigen oder doch offenbar früher aufgestiegen sind, sind mit Krystallaggregaten überzogen, aus denen sich mitunter sehr schöne flächenreiche u. gut meſsbare Einzelkrystalle loslösen lassen. Es war bisher nur ein einziger nordamerikanischer Fundort für krystallisierten Schwefel, Nevada, bekannt.

2. *Auripigment und Realgar.* *Skorodit* war schon früher durch A. Hague (**87.** 1389) als Quellabsatz aus dem National Park beschrieben worden, jetzt wurden im Norris Geisir Bassin auch die Arsenschwefelverbindungen gefunden. Die Abflüsse mehrerer Quellen zeigen in der Nähe ihrer Austrittspunkte, die von stark zersetztem Rhyolith gebildet werden, zarte Schwefelabsätze, die Algenfäden überziehen. Löst man Gesteinsschollen von dem Rhyolith ab, so findet man in der Tiefe, nie auf der Oberfläche, Auripigment und Realgar meist im Gemenge und in ähnlichen Strukturen, wie sie die von Schwefel überzogenen Algenfäden darstellen. Realgar scheint von beiden Schwefelarsenen die jüngere Bildung zu sein. (Sil. [3.] **42.** 401—5. 1/11. 91.) Nies.

L. V. Pirsson, *Mineralogische Notizen. Mit 8 Figuren.* 1. *Cerussit.* Von der Red Cloud Grube, Yuma County, Arizona werden eigentümlich gestaltete Cerussitkrystalle, bis 12 mm groſs, beschrieben, die (130) als Zwillingsebene haben.

2. *Eisenglanz und Zinnstein.* In der Mina del Diablo, Durango, Mexiko, kommt Eisenglanz in der Form der sog. Eisenrosen vor, der bald zum Teil, bald gänzlich zu Zinnstein umgewandelt ist. Dickere, durch Basis und Prisma bestimmte Eisenglanzkrystalle sind zellig, so zwar, daſs alle Hohlräume mit Zinnstein ausgefüllt sind. Eine Gesetzmäſsigkeit in der Verwachsung beider Mineralien lieſs sich nicht nachweisen.

3. *Gips von Girgenti, Sicilien.* Zwillingskrystalle, nach dem Gesetz: Zwillingsaxe eine Normale zu ($\bar{1}00$) erhalten durch eine eigentümliche Entwickelung, namentlich der Domenflächen (103) einen hemimorphen rhombischen Typus.

4. *Pennin.* An Krystallen von Texas, Pennsylvanien, werden die für Pennin neuen Flächen ($10\bar{1}3$), ($11\bar{2}4$) und ($11\bar{2}2$), sowie mehrere Pyramiden zweiter Ordnung mit komplizierten Parameterverhältnissen gemessen, die sich in einzelnen günstigen Fällen unter den die Streifung der Seitenflächen veranlassenden Elementen unterscheiden lieſsen.

5. *Mordenit.* Die früher (**90.** II. 597) gegebenen Axenverhältnisse werden als mit Rechnungsfehlern behaftet bezeichnet und zu 0,40099 : 1 : 0,42792; ac = 88° 29′ 46″ korrigiert. (Sil. [3.] **42.** 405—9. 1/11. 91. [Nov. 1890.] New-Haven. Min. Lab. d. Sheffield Scient. School.) Nies.

W. F. Hillebrand, *Neue Analysen des Uranpecherzes.* In Fortsetzung seiner Studien über die Uranpecherze und ihren Gehalt an Stickstoff (**90.** II. 968) liefert der Vf. eine Reihe neuer Analysen, die zwar noch nicht geeignet sind, über die Art, in der der Stickstoff gebunden ist, sichere Schlüsse zu gestatten, wohl aber einen Unterschied unter den verschiedenen Varietäten der Uranpecherze zu konstatieren: nur die an den sogen. „seltenen Erden" reichen Varietäten sind zugleich reich an Stickstoff, in den übrigen fehlt der Stickstoff entweder gänzlich oder ist nur in geringer Menge vorhanden. Die Analysen beziehen sich auf:

1. Llano County, Texas; es ist das von Hidden und Mackintosh unter dem Namen *Nivenit* beschriebene Mineral (**90.** I. 282). — 2. Marietta, Greenville County, Südkarolina; bei der Analyse des durch Zersetzungsprodukte stark verunreinigten Materials ging die für die Bestimmung von UO_2 und N reservierte Portion verloren. — 3. Villeneuve Grube, Ottawa County, Provinz Quebec, Canada; das Mineral entstammt einem grobkörnigen Granit. — 4. Johanngeorgenstadt, Sachsen; Repräsentant der an Stickstoff ärmeren Varietäten:

	UO_3	UO_2	ThO_2	ZrO_2	CeO_2	La[1]	Y[2]	CaO
1.	44,17	20,89	6,69	0,34	0,34	2,36	9,46	0,32
2.	83,95[3]		1,65	0,20	0,19	2,05	6,16	0,41
3.	41,06	34,67	6,41	?	0,40	1,11	2,57	0,39
4.	59,30	22,33	—	—	—	—	—	1,00.

	PbO	H_2O	N	SiO_2	Unl.	Fe_2O_3	Sonst.[4]	Summe	D.
1.	10,08	1,48	0,54	0,46[5]	1,47[6]	0,14	—	98,74	8,29
2.	3,58	n.best.	n.best.	0,20		Spur	Spur	98,39	n.best.
3.	11,27	1,47	0,86	0,19	0,13	0,10	0,09	100,72	9,055
4.	6,39	3,17	0,02	0,50	—	0,21	5,03	97,95	6,89.

[1] Oxyde der Lanthangruppe. — [2] Oxyde der Yttriumgruppe; Atomgewicht für 1. = 111,4; für 2. = 113,6; für 3. = 111,2. — [3] U_3O_8. — [4] Sonstiges, nämlich in 2. MgO und Na_2O; in 3. Bi_2O_3; in 4. 0,20% Al_2O_3, 0,75% Bi_2O_3, 0,17% CuO, 0,09% MnO, 0,17% MgO, 0,31% Na_2O, 0,06% P_2O_5, 2,34% As_2O_5, 0,75% V_2O_5, WO_3 und MoO_3, 0,19% SO_3. — [5] Von beigemengtem Thorogummit stammend. — [6] Meist Fergusonit.

(Sil. [3.] **42**. 390—93. 1/11. [Juni 1891] Washington. Lab. der geol Landesaufnahme d. Ver. Staaten.) NIES.

W. E. Hidden, *Vorläufige Mitteilung über ein neues Yttriumsilikat.* Das Mineral findet sich in Gesellschaft mit Gadolinit und anderen Yttrium enthaltenden Mineralien in Llano County, Texas, ist von schmutzig grüner Farbe, während die dasselbe überziehenden Zersetzungsprodukte ziegelrot sind, und wird von dem Vf. zu Ehren des um die Kenntnis der „seltenen Erden" verdienten ROWLAND *Rowlandit* genannt. Nach den Resultaten der unten gegebenen Partialanalyse, die kein Thorium und nur wenig an Ceroxyden ergab, bezieht der Vf. das Mineral auf die Formel $5R_2O_3.3SiO_2$:

SiO_2	Y_2O_3[1]	FeO	UO_2	CaO	H_2O
25,98	61,91	4,69	0,40	0,19	2,01.

[1] Und andere verwandte Erden.

(Sil. [3.] **42**. 430—31. 1/11. 91.) NIES.

G. H. Williams, *Anatas aus den Schieferbrüchen von Buckingham County, Virginia.* Etwa 8 km von Bremo Bluffs in dem genannten Staate sind zahlreiche, einen vorzüglichen Schiefer liefernde Brüche gelegen. In bestimmten Brüchen aber liegt ein technisch viel weniger wertvoller Knotenschiefer, dessen Knoten übrigens aus Rhomboedern eines mit vielen Einschlüssen, vermutlich kohliger Natur, gespickten Carbonats bestehen, und Kluftflächen dieses Knotenschiefers sind mit zahlreichen Quarzkrystallen, sowie mit einzelnen Eisenkies- und Anataskrystallen überzogen. An Formen zeigt der Anatas nur Pyramide und Basis, die Messungen zuliefsen, um die Identität mit dem gemutmafsten Mineral zu beweisen. Gleiche Identität mit Anatas ergab eine von W. G. BROWN ausgeführte qualitative Analyse. (Sil. [3.] **42**. 431—32. 1/11. [Aug. 1891] Baltimore.) NIES.

G. Ch. Hoffmann, *Ilvait (Lievrit).* Das neue Vorkommen stammt vom Barclay Sund, Insel Vancouver, Britisch Columbia, wo es in grofsen, unregelmäfsig gestalteten Massen, nur durch etwas Kalkspat verunreinigt, vorkommt. Die Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe	D.
29,81	0,16	18,89	32,50	2,22	13,82	0,30	1,62	99,32	3,85.

(Sil. [3.] **42**. 432. 1/11. 91.) NIES.

F. D. Adams, *Über ein Melilith führendes Gestein (Alnoit) vom Ste Anne de Bellevue bei Montreal, Canada. Mit 2 Figg.* Das Gestein, das mit dem von TÖRNEBOHM (1882) von Alnoe in Schweden beschriebenen und von ROSENBUSCH Alnoit genannten, sowie mit STELZNER's Melilithbasalt verglichen wird, bildet einen metermächtigen, alten Sandstein durchsetzenden Gang und ist porphyrischer Struktur, indem es in schwarzer Grundmasse grofse Biotit-, Olivin- und Pyroxenindividuen eingeschlossen enthält. Der das Gestein charakterisierende Bestandteil, der Melilith, ist in den einzelnen Schliffen recht verschiedenartig verteilt, gelegentlich aber zahlreich vertreten. Er bildet immer kurzprismatische Krystalle bis 0,46 mm grofs, gewöhnlich aber kleiner. Durch seine abweichenden optischen Eigenschaften läfst er sich scharf von dem nur ganz gelegentlich vorkommenden Nephelin unterscheiden. Von anderen Bestandteilen sind noch Magneteisen, Magnetkies, Apatit, Perowskit, aber niemals Feldspat, aufzuführen. An fremden Einschlüssen kommen neben granitischen und gneifsigen Stücken auch solche nur aus Plagioklas bestehend vor. Der Olivin ist oft in ein Gemenge von Serpentin und einem stark eisenhaltigen Magnesit zersetzt, auf welch letzteres Mineral sich die von B. J. HARRINGTON ausgeführte Analyse bezieht:

MgO	CaO	FeO	CO_2	SiO_2	H_2O	Summe	D.
32,68	0,93	16,24	44,61	3,38	2,13	99,97	3,062—3,072.

Die Berechnung derselben ergiebt neben einem kleinen Überschufs (1,81%) an MgO, der vermutlich als Silikathydrat vorhanden ist, 64,83% $MgCO_3$, 26,16% $FeCO_3$ und 1,66% $CaCO_3$. Das Gestein selbst wurde von P. H. LE ROSSIGNOL analysiert:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	CO_2 H_2O
35,91	0,23	11,51	2,35	5,38	13,57	17,54	2,87	1,75	n. best.	9,40.

Summe 100,51. — D. 2,955—3,020.

(Sil. [3.] **43**. 269—79. 1/4. Montreal. McGill. Univ.) NIES.

W. S. Bayley, *Ein Fulgurit von Waterville, Maine. Mit einer Fig.* Die Röhre, von der das allein noch erhaltene 75 mm grofse Fragment abgebildet wird, entstand durch einen Blitz, der in einen aus Quarz, Feldspat, Hornblende, etwas grüngefärbtem, erdigem Material u. Schiefer bestehenden Sand einschlug. Die Innenwand bildet in der Dicke von etwa einem Millimeter grünliches, mitunter auch farbloses Glas, in dem sich aufser einigen ungeschmolzenen Sandkörnern keine Einschlüsse, namentlich auch keine Mikrolithen, unterscheiden liefsen. Die Aufsenseite zeigt eigentümliche Längsrunzeln, die mit einer Tendenz zu spiraliger Windung verlaufen. (Sil. [3.] **43**. 327—28. 1/4.) NIES.

G. F. Kunz, *Mineralogische Notizen.* 1. *Quarz, Anatas und Brookit.* Zu Placerville, Eldorado County, Californien, finden sich in einem zu einer erdigen Substanz umgewandelten Gestein, Quarzkrystalle von sehr verschiedener Gröfse, bis zu 40 kg schwer, teils wasserhell, teils mit Chloriteinschlüssen, teils scheinbar mit solchen von gekrümmten Rhomboedern, etwa Braunspat oder Eisenspat. Zertrümmert man die letzteren, so ergiebt es sich, dafs es sich nicht um Einschlüsse, sondern um Hohlräume handelt, deren Wandungen mit einer kleinen Haut von Chalzedon oder auch von einer braunen kieseligen M. ausgekleidet sind. Auf kleineren Quarzkrystallen aufgewachsen fanden sich ferner 2—5 mm grofse Anataskrystalle und tafelförmige, bis 2 mm grofse Brookitkrystalle, letztere gelegentlich von Quarz bedeckt oder auch ganz eingehüllt. S. L. PENFIELD konnte die Identität mit Brookit durch einige Messungen nachweisen. Endlich fanden sich noch bis 2 cm grofse Krystalle eines grünen Epidots, teilweise im Quarz eingeschlossen.

2. *Monazit.* Ein als Granat bestimmter, 33 : 17 : 11 mm grofser und 25,4 g schwerer Krystall von Ujakova, Gouvernement Perm, erwies sich als Monazit.

3. *Rubin.* Die Rubingräbereien von Moguk bei Mandalay, Birma, haben in den letzten Jahren ganz besonders grofse, wenn auch nicht besonders schön gefärbte Rubine geliefert. Ein auf 4000 M geschätztes Stück ist ein vollkommener, 29 mm langer und 33 mm dicker Krystall, aus Basis, Säule und an beiden Enden Rhomboedern gebildet. (Sil. [3.] **43**. 329—30. 1/4.) NIES.

Stephen H. Emmens, *Einige neue Nickelmineralien.* Folgende drei neue Nickelmineralien finden sich in dem Sudburydistrikt der Provinz Ontario in Canada. 1. *Folgerit* kommt zusammen mit Magnetkies und Kupferkies in linsenförmigen Lagern vor, die in einem Grünsteinzuge der huronischen Formation liegen. Das Mineral ist derb mit tafelförmiger Absonderung, unregelmäfsigem Bruch, bronzegelber Farbe, schwach magnetisch, l. in HNO_3 unter Schwefelabscheidung, Härte 3,5, D. 4,75. Die Zus. entspricht angenähert der Formel $NiFeS_2$. 2. *Blueit*, von derselben Gegend ist derb, hat muscheligen Bruch, olivengraue Farbe mit Stich ins bronzefarbene, hat Härte 3—3,5, D. 4,2, ist nicht magnetisch u. in HNO_3 ohne Schwefelabscheidung l. Die Zus. entspricht der Formel $Fe_{19}NiS_{26}$. Wegen der Löslichkeit in HNO_3 kann das Mineral nicht als nickelhaltiger Pyrit oder Markasit aufgefafst werden. 3. *Whartonit* von Shepherd-Mine bei Sudbury, hat zellige Struktur, und die Hohlräume sind mit kleinen kubischen Krystallen bedeckt; Farbe bronzegelb, Bruch unregelmäfsig, spröde, Härte 4, D. 3,73, zum Teil magnetisch, in HNO_3 unter Abscheidung von Schwefel l. Der nicht magnetische Teil hat eine der Formel Fe_7NiS_{16} entsprechende Zus. Der magnetische Teil ist Magnetkies. (JAm. **14**. 205—11. Sept.) BODLÄNDER.

A. M. Edwards, *Bericht über die mikroskopische Untersuchung der Infusorienerden von der nordamerikanischen Küste des stillen Oceans.* Der Hauptinhalt der Arbeit ist den Diatomeen der sog. Infusorienerden (eine Mehrzahl erwies sich übrigens frei von Organismen) gewidmet, sowie den Folgerungen, die aus Übereinstimmung oder Verschiedenheit der Formen für die frühere Verteilung von Land und W. zu ziehen sind. Nach Auftreten und Alter werden die Diatomeenpellite unterschieden als solche von jüngerer Entstehung (lakustrische), solche älteren Datums, vermutlich oligocän oder miocän, die zugleich marinen Ursprungs sind, und endlich mit dem nicht glücklich gewählten Namen „subplutonisch" solche, die sich als ursprünglicher Absatz aus Süfswasserseen darstellen, die aber durch Niveauveränderungen trocken gelegt und durch vulkanisches Zertrümmerungsmaterial bedeckt wurden. (Sil. [3.] **42**. 369—85. 1/11. 91. [1870. Anm. des Vfs. 1891.] New-York. Anm. Newark. New-Jersey.) NIES.

J. F. Kemp, *Olivinfelsgang in den Sandsteinen von Ithaca, New-York.* Für die von G. H. WILLIAMS (**87**. 1390) im serpentinisierten Zustande bereits im Staate New-York nachgewiesenen Olivinfels bringt der Vf. ein neues Beispiel, einen 0,9 m breiten Gang, der im Cascadilla Creek oberdevonischen Sandstein durchsetzt. Das stark verwitterte Gestein läfst noch die Formen des Olivins und Enstatits erkennen, beide aber zu Serpentin und Carbonaten fast ganz umgewandelt, daneben rötlichen Biotit, Magnetit und vielleicht Perowskit. Eine von G. H. WILLIAMS ausgeführte Analyse ergab:

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Verlust	Summe
37,44	11,92	28,60	5,45	1,97	1,02	0,97	12,67	100,04

(Sil. [3.] **42**. 410—12. 1/11. 91. New-York. Geol. Lab. d. Columbia College.) NIES.

C. H. Smyth jun., *Ein drittes Vorkommen von Olivinfels im Staate New-York.* Aufser den beiden früher schon beschriebenen Vorkommnissen (vgl. **87**. 1390 und das vorausgehende Referat) kommt noch ein schmaler, Schiefer und Sandstein durch-

setzender Gang von Olivingestein beim Dorfe Manheim, 11 km östlich von Little Falls, New-York, vor. Das, wie die früher beobachteten, stark zersetzte Ganggestein, besteht wesentlich nur aus Olivin, dem brauner Glimmer und nur ganz selten etwas Enstatit beigemengt sind. Als wahrscheinlichste Eruptionszeit wird aus den Lagerungsverhältnissen der Schluſs der Steinkohlenperiode bezeichnet. Die Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Glühverl.	Summe	D.
33,80	6,84	12,26	9,50	21,38	15,20	98,98	2,732.

(Sil. [3.] **43**. 322—17. 1/4. Clinton. New-York. Geol. Lab. d. Hamilton College.) NIES.

G. P. Merrill und **R. L. Packard**, *Über ein azurblaues pyroxenisches Gestein vom Flusse Gila, Neumexiko.* Das durch eine schöne Farbe ausgezeichnete zuckerkörnige Gestein bildet einzelne bis 50 kg schwere Linsen in einem serpentinhaltigen Kalkstein, der einerseits mit einem schön gebänderten Serpentingestein im Zusammenhang steht, das als Ornamentenstein unter dem Namen „Rikolith“ in den Handel kommt. U. Mk. besteht das Gestein aus körnigem, gelegentlich serpentiniertem Pyroxen mit dazwischen gestreutem Kalkspat. Eine Analyse möglichst reinen Pyroxens, der übrigens u. Mk. nichts von der schönen blauen Farbe der Handstücke zeigt, ergab die folgenden der Formel $CaMgSi_2O_6$ gut entsprechenden Werte.

SiO_2	MgO	FeO	CaO	Summe
54,30	18,33	1,11	25,00	98,74.

In Ermangelung anderer Bestandteile, auf welche die blaue Farbe bezogen werden könnte, ist der Vf. geneigt, das Eisenoxydul als Ursache der Färbung zu betrachten. (Sil. [3.] **43**. 279—80. 1/4. [Febr.].) NIES.

R. Helmhacker, *Über das Vorkommen von Braunkohle in Kroatien.* Die zum Aquitan gehörigen Schichten des Ivanscicagebirges in Kroatien, welche obertriasische Kalke und Dolomite überlagern, bestehen aus regellos wechsellagernden limnischen und marinen Gebilden. Die limnisch ausgebildeten Schichten führen Kohlenflötze in verschiedenen Horizonten; die Kohlen sind schwarze Braunkohlen von sehr guter Qualität und werden in den Südalpen allgemein als Glanzkohlen bezeichnet. Besonders abbauwürdig sind Flötze, die in der Nähe von Beletinec im Thale der Bedrya gefunden worden sind. Es sind bisher fünf über einander liegende Flötze nachgewiesen, die bis zu 2 m Mächtigkeit haben. Eigentümlich ist, daſs in den die Kohlenflötze begleitenden Schieferthonen keine Pflanzenreste, sondern nur Tierversteinerungen gefunden worden sind. Östlich von diesen Braunkohlenvorkommen finden sich bei Koprivnica abbauwürdige Lignite. (BHZ. **51**. 358—59. 30/9.) BODLÄNDER.

E. H. S. Bailey, *Das Meteoreisen von Tonganoxie, Leavenworth County, Kansas. Mit einer Tafel, Abbildungen des ganzen Meteors und einer geätzten Fläche enthaltend.* Das 24 : 16 : 11 cm groſse und 10,55 kg schwere Eisen wurde 1886 etwa 1,5 km von der genannten Stadt entfernt aufgefunden und ist vermutlich nur ein Fragment eines gröſseren Meteoriten, obgleich eine sorgfältige Absuchung der Umgebung keine Resultate ergab. Rötlich braune Blättchen bilden einen Überzug, durch den hindurch sich von Zeit zu Zeit zahlreiche Tropfen von Eisenchlorid entwickeln. Nach den Unterss. von A. G. MAYER ist das Eisen, das beim Anätzen die WIDMANSTÄTTEN'schen Figuren sehr gut zeigt, polarisch magnetisch, doch so, daſs das Stück mehrere Polpaare zeigt, die sich nicht mit den Enden des Stückes selbst decken. Obgleich die unten gegebene Analyse keinen Schwefelgehalt angiebt, lieſs sich doch an anderen Stücken Troilit deutlich beobachten.

Fe	Ni	Co	P	Cu	Summe	D.
91,18	7,93	0,39	0,10	Spur	99,60	7,45.

(Sil. [3.] **42**. 385—87. 1/11. 91. Kansas. Chem. Lab. d. Univ.) NIES.

A. E. Foote, *Ein neues Meteoreisen und die Auffindung von Diamanten in demselben. Mit 2 Tafeln, Abbildung des gröfsten Stückes und einer Ätzfläche.* Die Fundstelle der grofsen Menge Eisenmeteoriten liegt etwa 25 km vom Cañon Diablo, Neumexiko, am Fufse des Krater Mountain, etwa 300 km nördlich von Tuscon, 400 km westlich von Albuquerque. Foote selbst fand neben drei gröfseren Stücken von 91,2 kg, 69,9 kg und 18,1 kg Gewicht 131 Stücke zwischen 1,8 g und 3 kg schwer, während ihm später noch drei gröfsere Stücke von 286,7 kg, 229,5 kg und 65,8 kg und etwa 2 kg in kleineren Stücken nachgeliefert wurden. Ferner wurden über 90 kg kleinere Fragmente gesammelt, die, offenbar ebenfalls meteorischen Ursprungs, stark oxydierte Eisenstücke darstellten. Die zuerst erwähnte M. von 91,2 kg hat tiefe Löcher, die in drei Fällen röhrenartig das ganze Stück durchsetzen. Bei dem Vers., eines der Stücke zu zersägen, stiefs G. A. König auf grofsen Widerstand, der mehrere Schneidwerkzeuge zerstörte. Der endlich gelungene Schnitt legte einen Hohlraum blofs, in dem sich mehrere kleine schwarze Diamanten vorfanden neben amorphem Kohleneisen (oder vielmehr einem Wasserstoff und Stickstoff enthaltenden Kohleneisen), das, mit Säure behandelt, einen kleinen weifsen Diamanten von 0,5 mm Durchmesser lieferte. Das nur etwa 3% Ni enthaltende Eisen ist mit einer schwarzen Oxydationsrinde versehen, in der sich Fe, Ni, Co und P nachweisen liefsen. (Sil. [3.] **42**. 413—17. 1/11. [20/8.].) Niess.

Analytische Chemie.

Joseph Schütz, *Weitere Mitteilungen über das Aräosaccharimeter* (**91**. II. 770). Vf. hat bezüglich seines früher (l. c.) beschriebenen App. weitere Verss. damit angestellt, und zwar zunächst über die Steigerung der Genauigkeit. Flaschen von etwa 300 ccm waren noch gut verwertbar, so dafs man hiermit 0,1% Zucker sehr deutlich ablesen u. 0,05% schätzen konnte. Mittels des Aräosaccharometers lassen sich unter Zuhilfenahme der Gärungsmethode noch 0,2% Zucker bestimmen. (MMW. **39**. 621 bis 622. Frankfurt a. M.) Proskauer.

Theodor Salzer, *Zur Jodometrie.* Vf. knüpft an einen Vortrag Topf's über einige Fehlerquellen bei der Jodometrie an. Topf legt wenig Wert auf die chemische Reinheit des $Na_2S_2O_3$ und hält einen Gehalt desselben an Na_2SO_3 für belanglos. Vf. fand früher, dafs Na_2SO_3-Lsg. bei Luftzutritt wesentlich leichter veränderlich ist u. je nach dem Verdünnungsgrade u. der Art der Titrierung veränderliche J-Mengen verbraucht, was Volhard inzwischen bewiesen hat. Völlig reine $Na_2S_2O_3$-Lsg. kann dagegen gleichsam als jodmetrisches Urmafs dienen. Da $BaCO_3$ und $BaSO_4$ in $Na_2S_2O_3$-Lsg. ll. sind, so genügt die Topf'sche Reinheitsprüfung des $Na_2S_2O_3$ mittels $BaCl_2$ nicht; es ist vielmehr alles $Na_2S_2O_3$ durch J-KJ-Lsg. bis zur schwachen Gelbfärbung der Lsg. in $Na_2S_4O_6$ überzuführen und dann mit $Ba(NO_3)_2$ zu versetzen, worauf die Fl. stundenlang klar bleiben mufs. Die auffallende Beobachtung Topf's, dafs $(NH_4)HCO_3$, obgleich es J-Lsg. nicht entfärbt, trotzdem einen Mehrverbrauch von J-Lsg. bedingt, nachdem es der $Na_2S_2O_3$-Lsg. zugesetzt worden war, findet nach Ansicht Vfs. darin ihre Erklärung, dafs die beiden Salze ihre Säuren gegen einander unter Bildung von Na_2CO_3 und carbaminsaurem Na austauschen. Ein Zusatz von $(NH_4)HCO_3$ wirkt um so störender, je mehr NH_3 es enthält. Eine vom Vf. vor fünf Jahren unter Zusatz von 2 g $(NH_4)HCO_3$ bereitete $^1/_{10}$N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. (1 l) war ohne besondere Vorsichtsmafsregeln verkorkt aufbewahrt worden, hatte nur eine Spur von S abgesetzt, hielt stets die verschärfte $Ba(NO_3)_2$-Probe aus und zeigte jetzt denselben Titer, wie eine ohne $(NH_4)HCO_3$-Zusatz bereitete frische $^1/_{10}$N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg.; nur nach der Austitrierung gab die ammoniakal. Lsg. mit $Ba(NO_3)_2$ einen geringen Nd. — Frisch mit $^2/_{10}$% $(NH_4)HCO_3$-Lsg. liefert beim Titrieren mit J-Lsg. keine

scharfe Endreaktion, aber schon Zusatz von einigen Tropfen Kleisterlsg. genügt, um den störenden Einfluſs von $(NH_4)HCO_3$ aufzuheben. Da nun MOHR die Stärkelsg. unter Zusatz von H_2SO_4 bereitete, so erklärt es sich, warum dieser eine störende Einw. des $(NH_4)HCO_3$-Zusatzes nicht wahrnahm. Übrigens war der störende Einfluſs von $(NH_4)HCO_3$ schon nach sechs Wochen nicht mehr zu bemerken, wenn verwittertes Salz verwendet wurde. — Vf. gelangt zu folgenden Schluſssätzen: 1. Eine aus chemisch reinem Salz richtig bereitete u. sorgfältig aufbewahrte $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$-Lsg. kann so lange als Urmaſs dienen, als eine herausgenommene Probe nach Versetzen mit J-Lsg. in schwachem Überschuſs durch $Ba(NO_3)_2$ nicht getrübt wird. — 2. Diese Lsg. wird durch einen Zusatz von 0,2% (verwittertem?) NH_4HCO_3 lange Zeit vor Zers. fast vollständig geschützt, giebt aber erst dann zuverlässige Zahlen, wenn der Titer nach verschiedenen Verff. übereinstimmend festgestellt ist, und nur so lange, als die Lsg. selbst durch $Ba(NO_3)_2$ nicht getrübt wird. (ZA. **31**. 376—81. [Mai.] Worms.) HEFELMANN.

J. van Leeuwen, *Einfluſs des Schwefels des Steinkohlengases auf die Bestimmung des Schwefels durch Schmelzung.* Vf. konstatiert wiederum die Erfahrung, daſs bei Schwefelbestimmungen durch Schmelzen mit Oxydationsgemischen wie Soda und chlorsaures Kali, bei Anwendung einer Gasflamme aus dem Leuchtgase Schwefel in die Schmelze gelangt. Wenn man sich, um diesen Fehler zu vermeiden, nicht einer Spiritusflamme bedienen will, so kann man nach Vf. das Leuchtgas, welches den Schwefel als *Schwefelkohlenstoff* enthält, von diesem durch Leiten über mit alkoh. Kalilsg. getränkte Bimssteinstücke befreien. (RPB. **11**. 103—5. 16/9. Juni. Delft.) MUHLERT.

Ernst Freund und **Gustav Töpfer**, *Eine Modifikation der Mohr'schen Titriermethode für Chloride im Harn.* 5—10 ccm Harn werden mit W. auf 25 ccm verd., mit 2—5 ccm (der bei der Phosphattitrierung im Harn gebräuchlichen) Lsg. von 3% Essigsäure und 10% Natriumacetat versetzt, hierauf der Indikator (10%ige Lsg. von Kaliumdichromat) hinzugefügt und nun mit Silberlsg. titriert. Die Titration ist bei gefärbten und bei eiweiſshaltigen Harnen ohne jede Vorbehandlung ausführbar. Der Essigsäure-Natriumacetatzusatz verhindert die Fällung der Harnsäure und der Xanthinbasen. Die Endreaktion soll durch einen rötlichen Farbenton angegeben sein. (Ckl. **13**. 801—3. 24/9.) PROSKAUER.

Carl Arnold und **Konrad Wedemeyer**, *Zur Bestimmung des Harnstickstoffs nach Schneider-Seegen und nach Kjeldahl.* Einer der Vff. (ARNOLD vgl. **86**. 337. 858) hat früher gezeigt, wie bei der KJELDAHL'schen Methode durch Zusatz von Cuprisulfat und Quecksilber die Zers. der organischen Substanz sehr stark beschleunigt wird. Kürzlich hat GUNNING (**89**. I. 389) für die KJELDAHL'sche Methode ein Gemenge von 1 Teil K-Sulfat mit zwei Teilen Schwefelsäure empfohlen. Versuche über die Zeitdauer zur vollständigen Oxydation des Harns nach dieser Methode, sowie unter gleichzeitigem Zusatz von je 1 g Cuprisulfat u. Quecksilber, sowie unter alleiniger Anwendung dieser Körper und Schwefelsäure ergaben, daſs in allen drei Fällen die Oxydation gleichermaſsen beschleunigt wird. Jedoch findet nach der GUNNING'schen Methode ein sehr starkes Schäumen statt. Eine Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil K-Sulfat zeigt diesen Übelstand nicht und wirkt fast ebenso schnell wie die GUNNING'sche Mischung. Eine Mischung von 10 ccm Harn mit 15—20 ccm Schwefelsäure unter Zusatz der vorerwähnten Stoffe erfordert bis zum Eintreten der Farblosigkeit 10—15 Minuten Kochdauer. Bei Abwesenheit von Hg ist beim Abdestillieren des Ammoniaks ein Zusatz von K-Sulfid vollständig überflüssig, wenn man an Stelle der zur Verhinderung des Stoſsens zugesetzten Zinkkörner 1—2 g Zinkstaub zusetzt. Das Abdestillieren des Ammoniaks erfordert 30 bis 40 Minuten, so daſs eine N-Bestimmung in einer Stunde vollendet ist. Unter diesen Umständen muſs man sich wundern, daſs die SCHNEIDER-SEEGEN'sche Methode

noch Anhänger besitzt. Dieselbe ist nicht allein umständlicher und zeitraubender, sondern giebt auch meist zu niedrige Resultate. (PAr. **52**. 590—91. 16/9. Hannover. Chem. Lab. d. tierärztl. Hochsch.) SACHSSE.

Albert B. Prescott, *Notiz über den Nachweis des Arsens.* Im Anschluſs an die Arbeit von SANGER (**92**. I. 335) berichtet der Vf. über eigene Erfahrungen bei der quantitativen Bestimmung des Arsens nach der Methode von MARSH. Das Gas wird, nachdem es im Rohr erhitzt worden ist und den Spiegel gebildet hat, in Silbernitratlsg. geleitet, um den Gang der Entwickelung kontrollieren und nicht zersetzten Arsenwasserstoff absorbieren zu können. Das Rohr wird 7—8 mm vor der verengten Stelle mit einem Kupferdrahtnetz umwickelt und dort erhitzt. Es wird dadurch eine gleichmäſsige Erwärmung des ganzen Umfanges des Rohres und der ganzen Länge der erhitzten Stelle bewirkt. Ist viel Arsen vorhanden, so schiebt man das Drahtnetz etwas zurück, damit sich der Spiegel auch in dem weiteren Teil des Rohres bilden kann. Lange fortgesetzte quantitative Arsenbestimmungen nach der Methode von MARSH haben ergeben, daſs durch Abscheidung von metallischem Arsen auf dem Zink im Entwickelungsgefäſs keine Quelle von Verlusten gegeben ist. (JAm. **14**. 223—25. Univ. of Michigan. September.) BODLÄNDER.

C. Glaser, *Über die Bestimmung von Thonerdephosphat durch Fällung aus seinen Lösungen durch Ammon und durch Alkaliacetate.* Vergleichende Verss. ergaben, daſs es unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln sehr wohl gelingt, Al-Phosphat quantitativ und von der Formel $AlPO_4$ durch Acetat aus Phosphoritlsgg. abzuscheiden, nicht aber durch NH_3. In letzterem Falle bezieht sich indes das durch Zers. entstandene Defizit nur auf die P_2O_5, wenn man den Eintritt saurer Rk. vermeidet, und man kann daher nach STUTZER Al_2O_3 als solches nach Abscheidung der P_2O_5 durch MoO_3 bestimmen. Auf Grund seiner Unterss. schlägt Vf. folgende Modifikation der Acetatmethode vor.

Man versetzt die Phosphatlsg., die kein freies Cl enthalten darf, mit einigen Tropfen Methylorangelsg. und darauf mit NH_3, bis die Fl. noch eben sauer reagiert. Einige Kubikzentimeter Na- oder NH_4-Acetatlsg. bringen dann die gelbe Färbung der Fl. und beim Erwärmen auf 70° die vollständige Fällung des Fe^{III}- und Al-Phosphates herbei: Ca-Salze werden dadurch nicht mit gefällt, nur mechanisch eine kleine Menge derselben niedergerissen. Man l. den Nd. nochmals in HCl u. wiederholt die Fällung unter Zusatz von etwas Na_2HPO_4. Enthält die ursprüngliche Lsg. freies Cl, so versetzt man vor Zusatz des Indikators mit NH_3 in ganz geringem Überschuſs, setzt dann den Indikator zu und verd. HCl zur Klärung der Fl. Der Farbstoff wird so nur sehr langsam zers., und man kann, ehe dies geschehen, NH_4-Acetat in genügender Menge hinzufügen. — Die Fe^{III}- und Al-Phosphate werden auf dem Saugfilter mit W. von nicht über 70° gründlich ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. — Hat man so erhitzt, daſs das Fe^{III}-Phosphat nicht am Tiegel fest geschmolzen ist, so kann man Fe_2O_3 und Al_2O_3 wie folgt trennen: Man bedeckt die Phosphate mit reinem Na_2CO_3 und schmilzt 10 Minuten im Gebläsefeuer. Nach dem Erkalten wird in W. erweicht, das entstandene Na-Aluminat und Phosphat vom $Fe(HO)_n$ h. abfiltriert und mit h. W. ausgewaschen und $Fe(OH)_3$, wie üblich, durch Wiederfällung mit NH_3 vom Alkali befreit. Im Filtrat kann Al_2O_3 als Phosphat nach der Acetatmethode wieder abgeschieden werden. Das Verf. setzt reinstes Na_2CO_3 voraus. — Bei nicht sehr groſsem Überschuſs an Na_2CO_3 scheidet sich beim Abkühlen des Filtrates vom $Fe(OH)_3$ basisches Al-Phosphat der Formel $Al_2P_2O_7$ aus, das sich zu 2,5% in k., zu 17% in h. konz. Na_2CO_3-Lsg. l. Die Bildung dieses Salzes, das sich aus saurer Lsg. durch Acetat schwer fällen läſst, ist nach Ansicht Vfs. wohl der Hauptgrund der Differenzen bei Fällung mit NH_3 und anhaltendem Sd. und eine Erklärung der Verluste beim Arbeiten nach dem alten Acetatverfahren. (ZA. **31**. 383—88. [9/2.] Baltimore. U. S. A.) HEFELMANN.

Leop. Schneider, *Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles.* (Forts. zu **92**. I. 336. 1008.) Zur Bestimmung des *Aluminiums* im Stahl, resp. zur Trennung der *Thonerde* vom Eisen, fällt der Vf. das letztere aus Weinsäure enthaltender Lsg. mit Schwefelammon. Man braucht nicht mehr Weinsäure anzuwenden, als das Gewicht des Stahls beträgt. Von dem Filtrat vom Schwefeleisen dampft man einen aliquoten Teil (Der Vf. berücksichtigt nicht das Volum des FeS-Nd. Ref.) in einer Platinschale ein, giebt gegen Ende der Operation mehrmals etwas konz. HCl hinzu, wodurch gasförmige Zersetzungsprodukte der Weinsäure entstehen und ein starkes Blähen verhindert wird. Man erhitzt darauf bis zum Verglimmen des Rückstandes, verjagt etwa vorhandene SiO_2 durch Behandlung mit H_2SO_4 u. Flufssäure, schmilzt den Rückstand mit Natriumcarbonat, kocht die Schmelze mit H_2SO_4 und fällt die Thonerde durch NH_3. Die schwefelsaure Lsg. der Thonerde kann man mit Wasserstoffsuperoxyd auf *Titansäure* prüfen und eventuell deren Menge kolorimetrisch aus der Gelbfärbung bestimmen. Ist die beim Aufschliefsen der Thonerde mit Natriumcarbonat erhaltene Schmelze gelb, so mufs man auf *Vanadinsäure* prüfen. (Ö. **40**. 471—73.) BODLÄNDER.

H. N. Warren, *Methode zur raschen Scheidung von gröfseren Mengen Gold, Silber und Platin.* Für die Scheidung von Gold u. Silber wird die übliche Methode der Quartation empfohlen. — Um aus der für zahnärztliche Zwecke verwendeten Legierung von Silber mit 25—30% Platin das letztere abzuscheiden, kocht man mit HNO_3, bis alles Silber gel. ist. Es geht dabei ein Teil des Platins in Lsg., u. dieses wird zusammen mit dem Silber durch Kupfer ausgefällt. Der Nd. wird mit HNO_3 behandelt, wodurch nur das Silber gel. wird. Das Platin bleibt vollständig ungel., wird mit dem unl. Rückstand der ersten Auflösung in Königswasser gel., mit Chlorammonium eingedampft u. durch Glühen reduziert. (ChN. **66**. 140—41. Liverpool. 16/9.) BODLÄNDER.

L. Grimbert, *Saccharimetrischer Koeffixient der Glykose.* Bei der optischen Bestimmung einer zuckerhaltigen Substanz nimmt man an, dafs jeder saccharimetrische Grad des Polarimeters 2,22 g Glykose pro Liter der Lsg. entspricht. Dieser Koeffizient beruht auf der Annahme, dafs sich das Rotationsvermögen der Glykose zu dem der Saccharose wie 73 : 100 verhält. Da nach den letzten Bestimmungen von GIRARD u. DE LUYNES für Rohrzucker $[\alpha]_D = +67{,}31°$, so müfste dasselbe für Glykose $= 67{,}31° \times \frac{73}{100} = 49{,}14$ sein. Der Wert 49,14 ist zu schwach, wenn er sich auf wasserfreie Glykose bezieht, und zu hoch auf wasserhaltige Glykose bezogen. Das Rotationsvermögen der wasserfreien Glykose läfst sich nach TOLLENS (B. **9**. 487. 1551) durch die Formel I und das der wasserhaltigen Glykose, $C_6H_{12}O_6.H_2O$, durch die Formel II darstellen:

$$\text{I } [\alpha]_D = +52{,}50° + 0{,}018\,796P + 0{,}000\,517P^2,$$
$$\text{II } [\alpha]_D = +47{,}73° + 0{,}015\,534P + 0{,}000\,3883P^2,$$

worin P das Gewicht der Glykose in 100 ccm W. bedeutet. Um hieraus den Wert des saccharimetrischen Grades abzuleiten, mufs man sich erinnern, dafs 1 Bogengrad 4,6 saccharimetrischen Graden entspricht. Man mufs also berechnen, welchem Gewicht in einem Liter W. gelöster Glykose eine Rechtsdrehung um 1 Bogengrad entspricht, und dieses Gewicht mit 4,6 dividieren, um den Wert des saccharimetrischen Grades zu bekommen. Die allgemeine Formel für das Rotationsvermögen einer gelösten Substanz ist bekanntlich die folgende Formel III, in der a die Drehung in Bogengraden, v das Volum der Fl. in Kubikzentimetern, l die Länge des Rohres in Dezimetern und p das Gewicht der in v gelösten Substanz bedeutet. Setzt man in dieser Formel $a = 1$ und $v = 1000$, während $l = 2$ ist, so findet man für p den Wert IV:

$$\text{III } [\alpha]_D = \frac{av}{lp}, \qquad \text{IV } p = \frac{av}{2 \times [\alpha]_D}.$$

Vf. wendet nun diese Daten auf Formel I an. Unter Annahme dreier verschiedener Konzentrationen: 1 : 100, 5 : 100 und 10 : 100 hat man die folgenden drei Rotationsvermögen:

1 : 100	5 : 100	10 : 100
$[\alpha]_D$ = +52,52°	+52,60	+52,74.

Für eine Konzentration von 1 : 100 oder 10 g Glykose auf 1000 hat man:

$$p = \frac{1 \times 1000}{2 \times 52{,}52^0} = 9{,}52 \text{ g}.$$

Da nun 1 Bogengrad 4,6 saccharimetrischen Graden entspricht, so hat man 9,52 : 4,6 = 2,0695 g. Die gleiche Rechnung giebt für die Konzentration 5 : 100 2,065 g und für 10 : 100 den Wert 2,060 g. Keiner dieser Koeffizienten entspricht aber der allgemein angenommenen Grölse 2,22 g.

Wendet man statt der Formel I die Formel II an, so hat man zunächst für die drei Konzentrationen $[\alpha]_D$:

1 : 100	5 : 100	10 : 100
+47,745	+47,820	+47,924

und daraus nach derselben Rechnung:

2,276	2,271	2,267.

Man nähert sich also 2,22 g, ohne diesen Wert indes ganz zu erreichen. Richtiger ist es indes, die Angaben auf wasserfreie Glykose zu beziehen, und Vf. schlägt deshalb vor, die Zahl 2,065, die der Konzentration 5 : 100 entspricht, anzunehmen, da sie am häufigsten in der Praxis der Harnanalysen vorkommt. (JPCh. [5.] **26**. 253—56.) SACHSSE.

J. Neumann, *Über die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch vermittels der neuen Laktokritsäure.* Die Laktokritsäure, welche das Bergedorfer Eisenwerk für die Laktokritbestimmung liefert, besteht aus einem Gemisch von 100 Volumteilen Milchsäure u. 5—8 Raumteilen HCl. Gleichzeitig werden für dieses Säuregemisch justierte Prüfer übersandt. Nach dem neuen Verf. wird die abgemessene Milchsäure zuerst im Wasserbade durch Einlassen von Dampf erwärmt, ehe das gleiche Volum Milch zugesetzt wird. Das Caseïn wird hierbei völlig gel. Während des Zentrifugierens mufs die Temperatur auf 60° gehalten werden (beim alten Verf. auf 40° C.). Die Methode in ihrer jetzigen Form liefert nicht nur für fettreiche Milch mit der chemischen Analyse übereinstimmende Zahlen, sondern dies ist auch bei fettarmer Milch der Fall. Sehr stark entrahmte Milch (mit einem Fettgehalte von 0,2%) konnte in keinem einzigen Falle zur Fettabsonderung in den Prüferröhrchen gebracht werden. Man mischt daher die zentrifugierte Milch mit einer gleichen Menge fettreicherer Milch (von 1—2% Fett) und untersucht das Gemenge in gewöhnlicher Weise. Es wird dann vom gefundenen Fettgehalt derjenige der zu gemischten fettreicheren abgezogen. (MZ. **21**. 625—27. 10/9. Göttingen.) PROSKAUER.

L. Graffenberger, *Milchfettbestimmungen mit dem Laktobutyrometer von Demichel.* Nach dem Urteile des Vfs. wird in allen Fällen, wo man noch heute das Laktobutyrometer von SCHMIDT und TOLLENS anwendet, ein nach seinen Angaben umgeänderter DEMICHEL'scher Apparat benutzbar sein. Besitzt man in demselben auch keinesfalls ein Instrument, das mit dem SOXHLET'schen Milchfettbestimmungsapparate in Bezug auf die Genauigkeit der Resultate wetteifern kann, so dürfte bei dem billigen Preise

des Apparates u. seiner leichten Handhabung derselbe doch einiger Beachtung wert sein. Vf. warnt indes vor Benutzung der jetzt im Handel befindlichen DEMICHEL'schen Apparate, ohne eine vorausgehende Prüfung mittels der SOXHLET'schen oder einer gewichtsanalytischen Methode. (LVSt. **41**. 43—54. Breslau. Tierchem. Inst.)
SACHSSE.

J. Erdélyi, *Versuch eines Nachweises fremder Fette in der Butter.* Vf. hat erstrebt, die zur Identitäts- und Reinheitsbestimmung des Kakaofettes benutzte BJÖRKLUND'sche Probe für die Buttersuchung nutzbar zu machen. Genannte Probe beruht darauf, dafs reines Kakaofett in äth. Lsg. von bestimmter Konzentration, der Temperatur von 0° ausgesetzt, sich eine gewisse Zeit hindurch unverändert erhält, während durch fremde Zusätze verfälschtes sich mehr oder weniger trübt. Zum Nachweise von Mischbutter nach diesem Prinzip zog Vf. zuerst ohne greifbaren Erfolg Xylol heran und schliefslich Cumol vom $K_{760\,mm}$ 165° (von E. MERCK in Darmstadt). Auf 2 ccm Fett wandte Vf. 6 ccm Cumol an. Reines Butterfett hält sich in einer solchen Cumollsg. bei 0° mindestens 1 Stunde lang unverändert klar, meistens jedoch weit längere Zeit. — Ausführung: Das klar filtrierte Fett wird 24—48 Stunden im Eisschrank sich selbst überlassen, dann werden je 2 ccm in peinlichst gereinigten, trockenen Eprouvetten möglichst gleichen Kalibers (2 ccm), 6 ccm Cumol zugesetzt und bei Zimmertemperatur wieder 24 Stunden stehen gelassen. Nun werden die Röhren nebst Thermometer zwischen klein gestofsenes Eis gebracht, 1 Stunde hingestellt und dann in gewissen Zeitintervallen auf einen Augenblick zur Beobachtung herausgenommen.

Die Resultate waren folgende:

	REICHERT-MEISSL'sche Zahl					
Süfsrahmbutter	28,8	Cumollsg. nach	1½	Stde.	ganz klar
Gemisch dieser Butter u. Margarine	22,2	„ „	1	„	schwach nach 1 St. 10 Min. ganz trüb.
Gemisch dieser Butter u. Schweinefett	24,0	„ „	1	„	ganz trüb
Sauerrahmbutter	27,5	„ „	2	„	klar
Sauerrahmbutter und Margarine	21,5	„ „	1¼	„	trüb
Sauerrahmbutter und Schweinefett	22,4	„ „	1¼	„	trüb
Butterfett, aus Rahm süfs abgerahmt	29,8	„ „	1½	„	klar
Butterfett und Margarine	22,4	„ „	1¼	„	schwach trüb, nach weiteren 10 Min. ganz trüb
Butterfett und Schweinefett	26,3	„ „	1	„	trüb
Butterfett, aus Rahm sauer abgerahmt	29,8	„ „	2	„	klar
Butterfett und Margarine	22,2	„ „	1¼	„	trüb
Butterfett und Schweinefett	20,2	„ „	1	„	trüb.

Vf. fordert zur Nachprüfung dieses einfachen Verfs. auf. (ZA. **31**. 407—10. Mainz. Chem. Unters.-Amt. f. d. Prov. Rheinhessen.) HEFELMANN.

Edwin Ackermann, *Über die Bestimmung des Weinsteines in Süfsweinen nach der Methode von Berthelot und Fleurieu.* PETROWITSCH hatte bei der Weinsteinbestimmung nach BERTHELOT und FLEURIEU in einem Süfswein mit 14,65 Volumprozenten A. auch nach mehrtägigem Stehen nicht die geringste Spur von Weinsteinausscheidung bemerkt und deshalb auf Abwesenheit desselben in betr. Weine geschlossen (ZA. **25**. 196). Gleichzeitig zog PETROWITSCH den Schlufs, dafs die 14,65 Volumprozente A. bei längerer Lagerung in sehr k. Keller allen Weinstein ausgefällt hätten. Er hatte statt des kryst. Weinsteinnds. einen zähen schleimigen Bodensatz von brauner Farbe erhalten, den er für ausgeschiedenen Farbstoff hielt. Einen gleich-

artigen Nd. erhielt Vf. auch beim Fällen von griechischem Süfswein (mit 14,8 Volumprozenten A.) durch Alkoholäthergemisch. Der Nd. zeigte saure Rk., honigartigen Geschmack und schied beim Trocknen auf dem Wasserbad kryst. Weinstein ab. Wurde der entgeistete Süfswein mit Hefe vergoren und darauf mit Alkoholäthergemisch gefällt, so wurde aller Weinstein quantitativ gefällt. Alle Süfsweine sind daher vor dem Fällen mit Alkoholäthergemisch völlig zu vergären. Der Satz von DIETZSCH, dafs ein Wein, der 24 Stunden nach Zusatz von Alkoholäthergemisch keinen Weinstein abscheide, unzweifelhaft Kunstwein sei, trifft bei über mäfsig gegipsten Weinen nicht zu, da aller Weinstein des Ca-Tartrats ausgefällt sein kann. (ZA. **31**. 305—7. [März.] Genf. Lab. de Bur. de Salubrite.) HEFELMANN.

Heinzerling, *Wertbestimmung von Kautschukwaren*. Während sich die Unters. und Wertschätzung der Kautschukwaren meistens auf die Bestimmung des spez. Gewichtes und des Aschengehaltes beschränkte, sind höchst selten vollständige Analysen ausgeführt worden. Es müssen jedoch hier andere Betrachtungen geltend gemacht werden. Das spez. Gewicht kann nur dann einen Anhaltspunkt geben, wenn bei Herstellung des Fabrikats nur Kautschuk u. mineralische Beimengungen verwendet worden sind. Sind andere organische Substanzen zugesetzt worden, so führt diese Art der Wertschätzung zu falschen Resultaten. Solche Zusätze sind z. B. Ölkautschuk, vulkanisiertes Öl, Paraffin, deren spez. Gewicht ebenso gering als das des Kautschuks ist, deren Wert aber natürlich weit unter dem des Kautschuks steht. Eine Aschenbestimmung liefert allerdings den Mafsstab für die Menge von mineralischen Substanzen, welche den Kautschukwaren beigemengt sind. Doch würde man fehlen bei der Annahme, dafs die blofs aus Kautschuk und Schwefel hergestellten Qualitäten für alle Zwecke die geeignetsten wären; denn der Zusatz geeigneter Mineralsubstanzen kann einen günstigen Einfluſs ausüben. Es ist deshalb bei Wertbestimmung von Kautschukwaren stets der Zweck, für den sie in Betracht kommen, zu berücksichtigen. Mit Rücksicht hierauf hat sich folgendes ergeben:

Alle mit mineralischen Beimischungen hergestellten Kautschukwaren erleiden beim längeren Liegen eine viel stärkere nachteilige Veränderung, als solche, die keine Zusätze haben. Neben der fast immer auftretenden Auswitterung von Schwefel erleiden dieselben Veränderungen in ihrer Elastizität und Weichheit; sie werden hart und brüchig, rissig oder brechen beim scharfen Biegen.

Der Einfluſs organischer Zusätze, wie z. B. Paraffin, Ölkautschuk, vulkanisierter Öle ist beim Lagern ein viel geringerer, als derjenige der mineralischen Beimischungen. Ein über 30% nicht hinausgehender Zusatz von Zinkoxyd und Kreide erhöht die Festigkeit des Kautschuks. Bei längerer Lagerung jedoch büfst derselbe die erhöhte Festigkeit wieder ein.

Alle Kautschukwaren mit basischen Beimischungen (Magnesia, Kalk, Zinkoxyd, Bleioxyd, Kreide) werden von Säuren stärker angegriffen, als reine Kautschuksorten, dagegen zeigen sie gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluſs der vegetabilischen und mineralischen Öle, als letztere. Die Einw. der Alkalien ist auf fast alle gut vulkanisierten Sorten eine so geringe, dafs sich Unterschiede nicht konstatieren lassen. Die mit organischen Beimischungen versehenen Kautschukwaren sind weniger widerstandsfähig gegen Wärme, indem diese Sorten entweder weich und klebrig werden, oder indem Zersetzungsprodukte der Zusätze auftreten. Werden diese Beimengungen in gröfserer Menge beigesetzt, so wird die Qualität bedeutend verschlechtert. Manche Sorten davon haben einen harzöl- oder terpentinölartigen Geruch, der besonders beim Erwärmen hervortritt. Es rührt dies davon, dafs dem Kautschuk Gummiabfälle, die mit Harzöl aufgeweicht waren, zugesetzt worden sind. Für gewisse Zwecke, z. B. in der Bierindustrie, sind solche Fabrikate absolut unbrauchbar. Beim Ankauf von Kautschukwaren sind daher lieber etwas teuerere, aber dauerhaftere Produkte, als minderwertige Waren zu wählen.

Kautschukwaren mit viel Kreide, Zinkoxyd etc. werden beim Reinigen mit Säuren oder saurem schwefligsauren Kalk (in Brauereien) auf der Oberfläche rauh und porös durch Auflösung eines Teiles der Beimischungen. Sie sind infolge dessen nur schwer zu reinigen. Die Reinigung der in Brauereien verwendeten Schläuche etc. kann entweder mit einer 6—8% h. Sodalsg. oder mit 6—10% Lsg. von Calciumdisulfit geschehen, wobei die Gegenstände ½—1 Stunde in der Fl. liegen bleiben. Die Schläuche müssen dabei mit Fl. gefüllt sein.

Für die Bewahrung der Waren aus Kautschuk gilt folgendes: 1. dafs sie keiner zu grofsen Hitze (nicht viel über 100° C.) ausgesetzt werden; 2. dafs sie bei niedriger Temperatur nicht scharf gebogen werden; 3. dafs sie nicht mit vegetabilischen oder mineralischen Fetten oder Ölen in Berührung kommen.

Wird der vulkanisierte Kautschuk öfters einer Temperatur, die etwas über 120° C. beträgt, ausgesetzt, so wird er, da eine Nachvulkanisation stattfindet, hart u. brüchig. Steigt die Temperatur über 150° C., so schmilzt er und bleibt beim Erkalten klebrig. Alle, auch die best vulkanisierten Waren, werden in grofser Kälte steif und hart u. vertragen dann ein Biegen nicht. Mangelhaft vulkanisierte Gegenstände werden schon bei geringer Kälte hart und unelastisch. Von Fetten und Ölen, gleichviel welchen Ursprunges, werden alle Weichgummisorten mehr oder weniger stark angegriffen. Der Kautschuk quillt zuerst auf, verliert seine Festigkeit, erweicht dann und l. sich im Öl teilweise auf. Bei gewöhnlicher Temperatur hart bleibende Kautschukgegenstände können zwar durch Einlegen in verd. Ammoniak oder in eine Paraffinlsg. weicher gemacht werden, ohne aber die frühere Elastizität zu erlangen. (Gummizeitung. BIGw. **24**. 449—50. Ref. G. Buchner.) Arendt.

Technische Chemie.

H. C. Prinsen Geerligs, *Die melassebildenden Bestandteile bei der Rohrzuckerfabrikation.* 17 vom Vf. sehr gründlich analysierte Melassen hatten folgende Zus.:

Gesamtzucker ca.	60%	Wasser	17—28%
Rohrzucker	26—44%	Asche	5—9%
Dextrose	8—20%	Organ. Nichtzucker	8—22%
Lävulose	6—15%		

Dextrose und Lävulose sind nicht in dem Verhältnis, wie sie den Invertzucker bilden, vorhanden, sondern erstere überwiegt stets. Es scheint dies seinen Grund darin zu haben, dafs bei längerer Berührung mit der Luft Lävulose zuerst der Zers. anheimfällt. Raffinose wurde nicht gefunden. Unter den organischen Nichtzuckern finden sich Pektinstoffe, dann Bernsteinsäure, Apfelsäure, Essigsäure, Buttersäure u. Valeriansäure. Aufserdem konstatierte Vf. Metapektinsäure, Glucinsäure und die von Reichardt entdeckte *Saccharumsäure*, welche identisch mit der von Winter (kürzlich beschriebenen *Cannasäure* ist. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_{18} + H_2O$, ist sechsbasisch, hat F. 175° und bildet unkrystallinische, durchscheinende Blättchen. Krystallisiert erhalten wurde $C_{14}H_{10}Cu_3O_{18} + 8H_2O$. Fe-, Al-, Pb- und Ba-Salz sind unl. in W., Na- und Ca-Salz sind ll.; in A. sind alle Salze unl. Von allen Säuren sind nur Apfelsäure und Bernsteinsäure schon im Saft vorhanden, die übrigen entstehen erst durch Einw. von Alkalien auf Glykose. Vf. bespricht dann die Ursache der Melassebildung. Gegen die sog. mechanische Melassetheorie, dafs durch die Zähflüssigkeit der Melasse das weitere Auskrystallisieren von Zucker verhindert werde, führt er an, dafs er in noch zäheren Honigsirupen und selbst in gelatinierter Zuckerlsg. Zucker zum Krystallisieren bringen konnte. Für die Thatsache, dafs in der Rübenzuckermelasse mehr Zucker gelöst ist, als dem Wassergehalt ent-

spricht (nach Vf. 213,5 : 100), bleibt somit nur die Erklärung übrig, dafs der Zucker in leichter löslichen Verbb. mit anderen Substanzen, den sogen. positiven Melassebildnern, vorhanden ist. Als solche wirken nach Experimenten des Vfs. besonders Kaliumcarbonat und die ll. Kalisalze organischer Säuren. Glykosen u. Invertzucker sind dagegen, entgegen der bisherigen Annahme, indifferent. Die Rohrzuckermelasse unterscheidet sich nun von der Rübenmelasse dadurch, dafs sie weniger Rohrzucker enthält, als dem Wassergehalt entspricht. Dabei ist sie nicht fähig, noch Zucker aufzulösen, obwohl sie Kalisalze, also Melassebildner, enthält. Es beruht dies auf der gleichzeitigen Anwesenheit von Glykose, wie Vf. experimentell bestätigen konnte. Er erklärt die Erscheinung daraus, dafs Glykose und Kalisalze sich zu Verbb. vereinigen, welche die Löslichkeit des Zuckers vermindern. Eigentliche Melassebildner sind also in der Rohrzuckermelasse nicht vorhanden. Zur Vermehrung ihrer organ. Bestandteile trägt die *Glykose* nicht unerheblich bei, indem sie durch den zur Scheidung des Saftes angewandten Kalk in Säuren übergeführt wird, welche ihrerseits dann wieder auf den Rohrzucker invertierend wirken. Um diesem Prozefs vorzubeugen, schlägt Vf. Zusatz von Baryt vor, da derselbe die organ. Säuren als unl. Salze niederschlägt und dadurch unschädlich macht, oder starken Kalkzusatz mit nachfolgender Kohlensäurebehandlung. (Mededelingen v. het Proefstation voor Suikerriet in West-Java te Kagok-Tegal. 1892; Sep. v. Vf.) MUHLERT.

F. Strohmer und **A. Stift**, *Die chemische Wirksamkeit der Braunbeck'schen Eiweifsfänger.* Vff. hatten Gelegenheit, diesen neuen Saftreinigungsapparat in mehreren Zuckerfabriken im Betriebe zu sehen, und untersuchten mehrere Proben von der Arbeit mit Verwendung der Eiweifsfänger und solche von der Arbeit ohne Anwendung derselben. Vff. zeigen, dafs die Arbeit mit Verwendung des Eiweifsfängers in Bezug auf die N-haltigen Körper einen gröfseren prozentischen Reinigungseffekt erzielt, als jene ohne diesen Reinigungsapparat. (ÖU. 1892. 1—7; Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Leo Baekeland, *Die Anwendung von Fluoriden in der Fabrikation von Alkohol.* Der Vf. beschreibt das Flufssäureverfahren von EFFRONT (**90**. II. 183. 499. 805. 820; **92**. I. 211. 248) und bespricht die Arbeiten von MAERCKER (**90**. II. 498), SOXHLET u. TAPPEINER (**92**. II. 537) über diesen Gegenstand. (JAm. **14**. 212—20. September.) BODLÄNDER.

G. Düll, *Bierextrakt.* Für die Analyse und Beurteilung des Bieres und sonst in mancher Beziehung ist es von Interesse, zu wissen, welcher Art die Kohlehydrate des Bieres sind. Zur Beschaffung des Ausgangsmaterials wurden 10 l Münchener Bier im Vakuum zum Sirup eingedampft. Der Sirup enthielt 700 g Trockensubstanz. Durch Verarbeitung desselben in h. alkoh. Lagg., die aufeinander folgend 80, 85, 90 und 95% A. und 10% Trockenstanz enthielten, wurden 5 Hauptfraktionen erhalten, die dann einzeln der näheren Prüfung unterzogen wurden. Im Extrakte des Münchener Bieres konnten überhaupt an Kohlehydraten nachgewiesen werden: Dextrin (ca. 45—50% vom Extrakte), Isomaltose (ca. 25%), Maltose (ca. 6%), Dextrose und Lävulose (zusammen ca. 4—5%). Auffallend mag das Vorkommen von Dextrose und Lävulose im Bierextrakte erscheinen. Dextrose entsteht vielleicht unter der Einw. der Hefe auf Isomaltose. LINTNER hat bereits mitgeteilt, dafs Invertin auf Isomaltose dextrosebildend wirkt. Die Lävulose gärt bekanntlich weniger leicht als Maltose und Dextrose, worauf wohl auch die Anwesenheit kleiner Lävulosemengen im Extrakte zurückzuführen ist. (ChZ. **16**. 1178—80. 13/8.) SACHSSE.

Arminius Bau, *Obergärung und Reinzucht.* In der obergärigen Brauerei kann man die Biere nach der Art der Braumethode in zwei Klassen teilen, nämlich solche deren Würze im Hopfenkessel längere Zeit gekocht wird, und in solche, die nach Art des Berliner Weifsbieres aus ungekochten Würzen bereitet werden. Vf. stellt

nun Betrachtungen an über die Sterilisierung solcher Würzen, die Auswahl der passenden Hefe u. deren Reinzucht, sowie über die Führung der Gärung überhaupt. (WBr. **9**. 1057—60. 16/9.) SACHSSE.

Lewes, *Über Selbstentzündung der Kohlen.* (BHZ. **51**. 351—52. — C. **91**. II. 897.) BODLÄNDER.

Das Auer'sche Gasglühlicht tritt seit neuem wieder in den Vordergrund, und scheinen in der That bedeutende Verbesserungen erzielt worden zu sein. Nur eines ist ziemlich gleich geblieben, das ist die fahle, mondscheinartige Farbe des Lichtes, welche allerdings durch entsprechend gefärbte Glasglocken modifiziert werden kann. Vor allem ist der Gasverbrauch noch wesentlich verringert worden, man erhält bei ca. 95 Stundenliter Gasverbrauch 50—60 Kerzen, bei ca. 120 Liter 80 und mehr Kerzen.

Folgende Tabelle giebt den Gasverbrauch verschiedener Brenner.

Brennergattung.		Stundenliter.	Leuchtkraft in Kerzen.	Eine Kerze beansprucht Stundenliter.
1. Hohlkopf		150	13	11,5
2. Argand (gewöhnl.)		160	16	10,0
3. Intensivlampen Siemens	IV	200	33	6,0
	III	350	60	5,8
	II	600	130	4,6
	I	1400	300	4,6
	0	2000	500	4,0
	00	2400	650	3,7
4. Alter Auerbrenner		70	13	5,4
		100	20	5,0
5. Neuer Auerbrenner		95	50	2,0
		120	80	1,5

Der Energieaufwand für elektrische und Gasbeleuchtung stellt sich vergleichsweise wie folgt:

1 Kerzenstärke durch Glühlampen erzeugt:	37,5	Cal.
resp.:	53,6	„
1 Kerzenstärke durch Kompoundbrenner erzeugt:	134,0	„
1 Kerzenstärke durch Bogenlicht erzeugt:	6,0	„
1 Kerzenstärke durch Regenerativlampen erzeugt:	38,5	„

d. h. der erforderliche Aufwand an Cal. ist bei den die vorhandene Leuchtkraft auf das beste ausnützenden Regenerativbrennern nur gleich den der am ungünstigsten arbeitenden elektrischen Beleuchtungskörpern, den Glühlampen. Die vorliegenden Auerbrenner erfordern aber nur halb so viel Energie, als diese Regenerativbrenner und nur halb so viel als die Glühlampen. Wir haben es demnach hier mit einer sehr wesentlichen Verbesserung im Beleuchtungswesen zu thun, welcher für die allgemeine Anwendung nur noch immer die Empfindlichkeit des Glühkörpers hindernd im Wege steht.

Dieser Glühkörper wird bekanntlich dadurch hergestellt, daſs ein Cylinder aus Tüllgewebe mit salpeter- oder essigsauren Salzen der seltenen, namentlich im Cerit vorkommenden Erden, wie Lanthan, Didym nebst Zirkon imprägniert wird. Durch Ausbrennen erhält man dann ein zerbrechliches Maschennetz dieser Materialen. Diese Zerbrechlichkeit ist jedoch nunmehr insoweit gemindert worden, daſs das Anzünden, das früher vorsichtig von unten mit einer Spiritusflamme geschehen muſste, nunmehr unbesorgt um die kleinen Explosionen von oben geschehen kann. Da ferner der

Cylinder unten blank bleibt, d. i. nicht beschlägt und eigentlich nicht gereinigt zu werden braucht, also eine Beschädigung beim Auf- und Abnehmen desselben ausgeschlossen ist, so wird man mit den Brennern in Bureaux, Restaurants wohl gute Erfahrungen machen, dagegen dürften dieselben sich noch nicht ohne weiteres für Werkstätten u. Strafsenbeleuchtung empfehlen.

Die Dauer der Körper wird auf 700 Stunden angegeben, bei der Abnahme an Leuchtkraft, welche z. B. bei einem Brenner mit 95 Stundenlitern in rund 500 Stunden rund 30% betrug, wird man sich mit höchstens 500 Stunden begnügen. Unter dieser Voraussetzung erhält man folgenden Kostenvergleich:

Gewöhnlicher Gasbrenner: Gasverbrauch 500 Stunden à 160 l = 80 cbm à 16 Pfge.	12,80 M
Auerbrenner: Gasverbrauch 500 Stunden à 95 l = 47,5 cbm à 16 Pfge.	7,60 M
1 Glühkörper	2,00 M
Ersparnis	3,20 M
oder 25%.	

Die Vorteile, die bei der Anwendung der Glühlichter auftreten, sind aufser der Gasersparnis die vollkommene Verbrennung, also keine Luftverderbnis, die rauchlose Flamme, das ruhige Licht und die geringe Wärmeausstrahlung; die Nachteile: die Farbe des Lichtes und die Empfindlichkeit des Glühkörpers. (Gas. **34**. 528; BIGw. **24**. 460—61.) ARENDT.

Patente.

W. E. Adeney, Dublin, *Verbesserungen in der Behandlung von Schlamm aus Abwässern.* Man läfst die Fl. sich setzen und mischt dann die klare Fl. mit so viel Kalium- oder Natriummanganat oder Permanganat, dafs das Mangan als Oxyhydrat wiedergewonnen wird. Dieses mischt man in kleinen Mengen unter den Schlamm und breitet ihn in dünnen Schichten aus. Das Hydroxyd wird durch die Mikroorganismen zu Hydroxydul reduziert, welches durch den Sauerstoff der Luft in Hydroxyd zurückverwandelt wird. Das Mangan dient also als Sauerstoffüberträger für die Mikroorganismen und verhindert die Bildung von Fäulnisprodukten und widrigen Gerüchen. (EP. 10 929. 26/8. 91.; JSI. **11**. 630.) BODL.

Watson Smith und **W. Elmore**, London, *Billigere Methode zur Darstellung von Stickoxydul.* Man erhitzt 17 Teile Natriumnitrat oder 20 Teile Kaliumnitrat mit 13—14 Teilen Ammoniumsulfat zuerst auf 230° zum Schlufs auf 300° C. und wäscht das Gas in Säuren und Alkalien. (EP. 9023. 27/5. 91.; JSI. **11**. 633.) BODL.

A. Tropenas, Sheffield, und **A. E. Wells**, Rotherham, *Apparate und Methode zur raschen Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl.* Die Vff. haben beobachtet, dafs nach der Kochperiode beim Bessemern der Prozentgehalt an CO_2 in den Konvertergasen in einem bestimmten Verhältnis zu dem Kohlenstoffgehalt steht, den der Stahl in derselben Zeit besitzt. Um diesen Umstand für die rasche Kohlenstoffbestimmung zu benutzen, werden Apparate angegeben, um schnell den CO_2-Gehalt der Konvertergase zu bestimmen. Nach einer Methode wird die mit Gas gefüllte Bürette mit Kalilauge verbunden u. der CO_2-Gehalt durch die infolge der Absorption eintretende Volumverminderung gemessen. Eine Beobachtung kann in 10—20 Sekunden ausgeführt werden. (EP. 2785. 16/2. 91.; JSI. **11**. 636—37.) BODL.

W. H. James, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Bleiweifs und in Apparaten dafür.* Ein Teil Glätte wird mit 1½ Teilen W. und mit 0,1—1% Essigsäure gut gemischt, und bei 170—210° F. wird CO_2 in die M. eingepreßt. Das so

bereitete Bleiweiſs enthält 65% Bleicarbonat und 39% Bleihydroxyd. Es wird mit der Mutterlauge, wenn nötig unter Zugabe von etwas W., langsam umgerührt, so daſs sich die gröberen Teile absetzen. Der dünne Schlamm wird von dem Bodensatz abgehoben, filtriert und bei 190—210° getrocknet. Die CO_2 wird, wenn sie aus Kalköfen stammt, durch Behandlung mit Chlor und Waschen mit W. gereinigt; man kann auch CO_2 anwenden, die in W. unter Druck gelöst worden ist. Der Apparat zum Einpressen der CO_2 besteht aus einem horizontalen Kupfercylinder, der mit einer Rührvorrichtung versehen ist, und einem äuſseren Bassin, das mittels Durchbohrungen mit dem inneren Rohr verbunden ist. Die Bohrungen sind so angebracht, daſs die in den Cylinder eintretende CO_2 in derselben Richtung die M. durchsetzt, in der sich dieselbe bewegt. Die Trockenkammern sind mit über einander befindlichen endlosen Streifen versehen, die sich nach entgegengesetzten Richtungen bewegen, so daſs das Bleiweiſs immer von einem Streifen auf den nächsten fällt. (EP. 5287. 17/3.; JSI. **11**. 620—21.) BODL.

W. Crowther und **J. Crowther**, Dewsbury, Yorkshire, *Mittel, um Tanninlösungen vor Gärung oder Verwandlung in Gallussäure zu schützen.* Das Mittel besteht darin, die Lsg. auf 40° F. abzukühlen, was dadurch geschieht, daſs in dem Gefäſs, das die Lsg. enthält, Röhren angebracht sind, in welchen kaltes Salzwasser zirkuliert. Namentlich empfiehlt sich die Abkühlung der Tanninlsg. für die Färberei von Baumwoll- und Wollgeweben. Bei 40° F. absorbiert die Wolle Tannin nicht in nennenswerter Menge, so daſs beim Färben gemischter Gewebe mehr Tannin für die Baumwolle verfügbar ist, und bei der nachfolgenden Behandlung mit Metallsalzen die Wolle nicht angegriffen wird. (EP. 9624. 6/6. 91.; JSI. **11**. 624.) BODL.

W. Zahn, Newark, Essex, New-Jersey, *Methode zum Gerben von Ziegenleder.* Man weicht 100 Pfund gut bearbeitete Häute in einer Lsg. aus 5 Pfund Kaliumdichromat und 2 Pfund Kochsalz in 5 Gallonen W.; dem $2^1/_2$ Pfund käufliche HCl zugesetzt sind. Zu dieser Lsg. bleiben die Häute etwa 3—5 Stunden und werden darauf abgepreſst und mit H_2S behandelt. Dies geschieht entweder mit gasförmigem H_2S oder in Lsgg. von 2 Pfund gelbem Schwefelkalium in 12 Pfund W. Man giebt 4 Pfund verd. H_2SO_4 (1 : 5) hinzu und nach einiger Zeit noch 1 Pfund Schwefelkalium. Wenn nötig kann man auch Alaun zu diesem Bade setzen. (EP. 7072. 12/4.; JSI. **11**. 625.) BODL.

A. Riekmann, London, *Albumindiaphragma für elektrolytische Zellen.* Das namentlich für solche elektrolytische Zellen, welche zur Zers. von Chloralkalien bestimmt sind, dienende Albumindiaphragma wird in der Weise dargestellt, daſs man Albumin, am besten Bluteiweiſs, in 2 Gewichtsteilen W. von 38° C. l., den so erhaltenen dicken Sirup behufs Reinigung durch ein grobes Baumwollentuch seiht und zwischen zwei geölten Glasplatten durch Erwärmen mit trockenem Dampf koaguliert. Soll das Diaphragma mit einer Verstärkungslage versehen sein, so wird die obige Lsg. vor dem Erwärmen auf eine oder auf beide Seiten von Papier, Löschpapier, animalischem oder vegetabilischem Pergament, gewebtem oder filzartigem Zeug, Asbestblättern u. dergl. aufgestrichen. Solche Diaphragmas sollen bei sehr geringem elektrischen Widerstande einen sehr starken Widerstand gegen chemische Einflüsse besitzen. (Pbl. **13**. 648. DRP. 63 116. 8/7. 91.)

J. Bertram, Leipzig, *Darstellung der beiden isomeren Monomethyläther des Protocatechualdehyds (des Vanillins, bezw. Isovanillins).* Die beiden Hydroxyle des Protocatechualdehyds verhalten sich in manchen Fällen verschieden. So entsteht bei der Einw. molekularer Mengen der Halogenverbb. des Methyls oder der methylschwefelsauren Salze auf die Dimetallsalze des Protocatechualdehyds die Natriumverb. des Vanillins, der m-Methyläther des Protocatechualdehyds; dagegen wird durch Einw. derselben Methylverbb. auf die Monometallsalze des Protocatechualdehyds der p-Methyläther, das Isovanillin, gebildet. Gerade umgekehrt verhalten sich die Acetverbb. des Protocatechualdehyds, indem aus dem Monoacetylderivat durch Natriummethylat Vanillin erhalten wird, aus dem Diacetprotocatechualdehyd dagegen Acetisovanillin.

Die Einw. des Halogenalkyls auf die Kaliumverb. des Protocatechualdehyds erfolgt in alkoh. Lsg. bei Siedetemperatur; bei Anwendung der methylschwefelsauren Salze in wss. Lsg. muſs man im Autoklaven 3—4 Stunden auf etwa 150° erhitzen.

Zur Darst. des Vanillins, bezw. des Isovanillins aus den Acetylverbb. des Protocatechualdehyds erwärmt man diese am Rückflufskühler 2—3 Stunden mit einer methylalkohol. Lsg. von Natriummethylat. (Pbl. **13**. 597. DRP. 63007. 19/8. **90**.)

Haarmann und **Reimer**, Holzminden a. d. Weser, *Darstellung von Vanillin aus Vanilloylcarbonsäure und zur Trennung dieser beiden Verbindungen.* Bei der Oxydation von Aceteugenol, sowie von Acetisoeugenol entsteht meist ein Gemenge von Vanillin mit Vanilloylcarbonsäure; die letztere besitzt die Zus.: $C_6H_3\begin{cases}CO.COOH\\O.CH_3\\OH\end{cases}$.

Das Vanillin läfst sich in folgender Weise von dieser Säure trennen:

1. Man schüttelt die äther. Lsg. beider Verbb. mit W., in welchem ein Erdalkalicarbonat suspendiert oder Kaliumdicarbonat aufgelöst ist; dabei geht die Vanilloylcarbonsäure als Salz in die wss. Lsg. über.

2. Man fällt mittels A. fraktioniert eine konz. wss. Lsg. der Doppelverbb. von Natriumdisulfit mit Vanillin und Vanilloylcarbonsäure. Die Doppelverb. der Vanilloylcarbonsäure scheidet sich zuerst aus.

Die Vanilloylcarbonsäure krystallisiert aus wasserhellen Prismen; die bei 100° getrocknete Verb. schmilzt bei 133—134°; sie l. sich in W., A., Ä., Bzl., Chlf., schwierig in Ligroin. Beim Erhitzen über den F. zerfällt sie glatt in Vanillin und Kohlensäure. (Pbl. **13**. 597. DRP. 63027. 20/9. 91.)

C. Cosineru, Berlin, *Darstellung eines hellfarbigen albumin- und globulinhaltigen Produktes aus Blut.* Das auf irgend eine Weise erhaltene Blutkoagulum wird mit Äthylalkohol, Methylalkohol oder Aceton unter Zusatz von $^1/_2$—1% einer Säure, eines Alkalis oder Alkalicarbonats so lange extrahiert, bis der gröfste Teil des Hämatins und der färbenden Bestandteile ausgezogen ist. Eine vollständige Entfärbung läfst sich durch weiteres Extrahieren kaum erreichen, wohl aber gelingt dies, wenn man das erhaltene Prod. in W. verteilt und unter Zusatz eines geeigneten Bleichmittels wie Chlor, übermangansaures Kali oder Wasserstoffsuperoxyd bleicht. In diesem Zustande kann das erhaltene Eiweifs dann zu Appreturzwecken, zur Herstellung von Anstrichen oder als Nahrungsmittel Verwendung finden.

Behufs Wiedergewinnung der Extraktionsflüssigkeit kann das Abdestillieren in der Weise vermieden werden, dafs man das lösende Agens derselben (d. h. die Säure, das Alkali oder das Salz) in irgend einer bekannten Weise durch ein geeignetes chemisches Reagens ausfällt. Das gelöst gewesene Hämatin fällt gleichzeitig mit aus. Man hat dann nur nötig, die Flüssigkeit vom Nd. durch Filtration zu trennen, um sie wieder zu Extraktionen benutzen zu können. (Pbl. **13**. 654. DRP. 63353. 29/11. 90.)

H. Herrenschmidt, Petit-Quévilly, Seine Inférieure, Frankreich, *Trennung des Nickels, bezw. Kobalts vom Kupfer.* Zur Fällung von Kupfer aus Lsgg., welche Kupfer und Nickel, bezw. Kobalt als Sulfate oder Chlorverbb. enthalten, soll Nickel-, bezw. Kobaltrohstein benutzt werden. Statt dieses Rohsteins können auch Mineralien, welche Kobalt und Nickel als niedrige Schwefelverbb. enthalten, benutzt werden, wobei der Rohstein oder das Erz auch kupferhaltig sein kann. ((Pbl. **13**. 605. DRP. 62856. 26/8. 91.)

J. H. Parkinson, Stretfort, England, *Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft.* Zur Absorption des Luftsauerstoffs bei hoher Temperatur wird eine schwammig-poröse M. eines Alkalimanganats benutzt. Die Austreibung des absorbierten Sauerstoffs geschieht hierauf nicht durch überhitzten Wasserdampf, der verschiedene Nachteile mit sich bringt, sondern durch Erzeugung eines Vakuums. Der zur Ausführung dienende Apparat besteht aus mehreren Retorten, in denen abwechselnd die Sauerstoffabsorption stattfindet, bezw. das Vakuum behufs Austreibung des Sauerstoffs erzeugt wird. Verschiedene Rohrleitungen, Umstellventile und Bethätigungsvorrichtungen hierzu, Ableitungsrohre, Luftpumpen und Wärmeregler ermöglichen einen kontinuierlichen Betrieb. (Pbl. **13**. 597. DRP. 62538. 12/6. 91. EP. 9457. 1/6. 91.; JSI. **11**. 633.)

Schlufs der Redaktion: den 11. Oktober 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. **No. 18.** **2. November.**

Apparate.

Franz Hugershoff, *Neue Wasserluftpumpe mit Rückschlagventil.* Die Neuerung besteht darin, daſs das auf sehr geringe Dimensionen verkürzte Saugrohr *c* oben mit einer drehbaren Hülse *e* versehen ist, die mittels einer Schraube *a* an jedem Wasserleitungshahn befestigt werden kann, wodurch jede besondere Einrichtung für

Fig. 89.

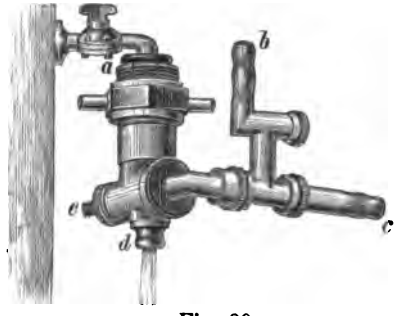


Fig. 90.

Aufstellung derselben im Laboratorium überflüssig gemacht ist. Fig. 89 veranschaulicht die Stellung zum Saugen fertig, wobei der Schlauch an *b* anzulegen ist. Fig. 90 zeigt die Pumpe auſser Thätigkeit u. die Hahnstellung für direkte Wasserentnahme aus *d*. Preis 12 Mark bei Franz Hugershoff in Leipzig. Arendt.

Gustav Gärtner, *Kreiselzentrifuge.* In physiologischen und chemischen Laboratorien werden Zentrifugen seit langer Zeit angewendet, um Ndd. rasch abzusetzen, namentlich aber zur Gewinnung des Blutplasmas. Vor nicht langer Zeit wurden die Ärzte durch Litten und Stenbek (DMW. 1891. 749) darauf aufmerksam gemacht, wie nützlich eine kleine Zentrifuge bei der Unters. des Harns, des Sputums ist, wie sie es ermöglicht, das Sediment, welches sich freiwillig erst nach vielen Stunden absetzt, in wenigen Minuten zur mikroskopischen Beobachtung bereitzustellen. Und noch zu anderen Zwecken wird die Zentrifugalkraft dem Arzte dienstbar gemacht Hedin (Skand. Arch. f. Physiol. 1890. 134) mischt Blut in einem engen Röhrchen zu gleichen Teilen mit Müller'scher Fl. u. zentrifugiert dann. Die schwereren Blutkörperchen drängen sich im äuſseren Teile der Röhre zu einem roten Säulchen zusammen, das sich scharf von der durchsichtigen, gelblichen Fl. abhebt. Aus dem Längenverhältnisse der Blutkörpersäule zur gesamten Blutsäule schlieſst man auf die Menge, resp. auf die M. der Blutkörper in dem betr. Blute.

Seit dem Erscheinen der beiden erwähnten Publikationen wurden von verschiedenen Seiten Zentrifugen konstruiert und beschrieben. Die erste, aus Schweden

stammende Handzentrifuge besitzt ein kleines Kurbelrad, dessen Drehung durch zweifache Umsetzung, Zahnrad und Friktionsscheibe, auf einen horizontalen Balken übertragen wird. An den Enden dieses Balkens hängen in Charniergelenken Hülsen, in welche zwei kleine Eprouvetten eingesetzt werden. Am unteren Ende dieser Röhren befinden sich kleine Kugeln, die nur durch einen engen Hals mit dem übrigen Hohlraum kommunizieren. Beim Drehen der Kurbel werden die Hülsen nebst Inhalt in sehr rasche Rotation versetzt, dieselben nehmen daher eine horizontale Lage an und das Sediment wird in die unten befindliche Kugel hineingeschleudert. Beim Anhalten der Zentrifuge wird der Inhalt der Röhrchen allerdings erschüttert, aber das Sediment kann wegen der engen Kommunikation nicht mehr hindurch, bleibt also unten.

Ähnlich sind die anderen Zentrifugen (vgl. auch KAST, **92**. II. 434) konstruiert; sie unterscheiden sich von der beschriebenen wesentlich nur durch die Verschiedenheit der Übersetzungen, die bald aus Zahnrädern, bald aus Zahnrad und Schnecke, bald aus Rädern mit Schnurlauf etc. bestehen.

Die vom Vf. konstruierte Kreiselzentrifuge besitzt folgende Vorzüge: 1. Dieselbe ist die einfachste. 2. Die dauerhafteste und wenigst gebrechlichste aller bisher angegebenen Zentrifugen. 3. Der Betrieb derselben ist gefahrlos. 4. Sie erfordert weder einen eigenen Motor, noch das ermüdende u. langweilige kontinuierliche Drehen mittels Kurbel. 5. Sie läuft allmählich aus. Die Sedimente können sich ruhig absetzen. Die Röhrchen brauchen unten nicht verengt zu sein. Das Sediment ist daher sehr leicht zu entfernen, die Röhrchen sind gut zu reinigen. 6. Sie ist die billigste von allen.

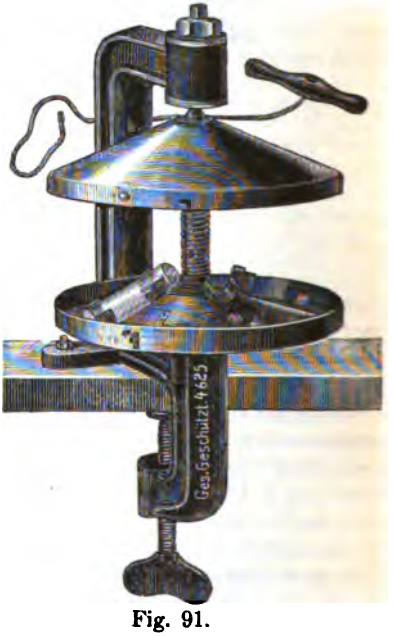


Fig. 91.

1. Befestigung des Apparates. Die Zentrifuge (Fig. 91) wird an einem Fensterbrett oder einem schweren u. feststehenden Tische angeschraubt. Nach Thunlichkeit werden Gläser oder dergl. von derselben Fläche entfernt, da sonst unnötigerweise bei der Rotation des Apparates ein Geräusch entsteht.

2. Öffnen und Schliefsen der Büchse. Der Deckel der Zentrifuge mufs behufs Einlegens der Proben abgehoben werden. Es geschieht dies in folgender Weise: Man drückt einen kleinen federnden Riegel, der sich in dem einen der zwei Bajonnetschlösser befindet, nach abwärts, dreht dann den Deckel mit Hilfe der seitlich angebrachten Knöpfchen nach rechts, bis die Stifte der Bajonnetverschlüsse in die senkrechten Schenkel der Schlitze gelangen, worauf der Deckel selbstsathätig durch eine Spirale in die Höhe gehoben wird. Um bequemer manipulieren zu können, wird der Rand des Deckels in ein Häkchen, welches sich am senkrechten Teile des gufseisernen Stativs befindet, eingehakt. (Die Zeichnung entspricht dieser Lage.) Beim Schliefsen wird zunächst der Deckel durch seitliches Neigen frei gemacht, der Bajonnetverschlufs geschlossen u. endlich darauf geachtet, dafs auch der Riegel wieder einspringe, denn erst dann ist die Büchse sicher verschlossen u. das Ausschleudern des Inhalts ganz verhindert.

3. Betrieb der Zentrifuge. Die Zentrifuge wird in Rotation versetzt, indem man das Ende der jedem Apparat beigegebenen Darmsaite in den an der Axe über dem Deckel befindlichen Kanal einführt, die Saite dann (durch Drehen der Büchse) in einer Spirale auf die Axe fest aufwickelt und hierauf durch einen raschen, energischen Zug wieder abwickelt. Das Aufwickeln der Saite geschehe so, dafs die Touren der Spirale sich berühren u. fast die ganze Axe von derselben bedeckt werde. Das Abziehen erfordert eine kleine Übung, die jedermann leicht und rasch erlangt. Vor dem Abziehen überzeuge man sich, ob genügend Raum für die notwendige Bewegung des Armes vorhanden ist, entferne eventuell im Wege stehende Objekte. Dann erfafst man die Scheibe mit der linken Hand, den Griff der aufgewickelten Schnur mit der rechten Hand und zieht die Schnur stramm an. Jetzt erst läfst man die Scheibe los u. zieht energisch ab, bis die Saite ganz frei geworden ist. Wenn man mit der Bewegung zu früh aufhört, dann wickelt sich die Schnur neuerdings auf u. kann dabei auch zerreifsen. Soll die laufende Zentrifuge angehalten werden, so erfafst man die Axe mit zwei Fingern und bremst die Bewegung durch allmählich zunehmenden Druck, berühre aber ja nicht den Rand der laufenden Büchse.

4. Ölen und Reinigen. Die Lager der Zentrifuge müssen von Zeit zu Zeit gereinigt und mit reinem Maschinenöl befettet werden. Mit Hilfe des beigegebenen Schraubenschlüssels wird die das obere Lager enthaltende Schraube schwach gelüftet, so dafs die Axe samt Zentrifugenkörper herausgenommen werden kann. Nach erfolgter Reinigung der Spitzen und Lager und Ölung derselben wird alles wieder in Stand gebracht. Die obere Schraube wird so weit angezogen, dafs die Axe in keiner Richtung wackelt, sich aber immer noch mit minimaler Reibung leicht drehen läfst. — Ein kreischendes Geräusch zeigt an, dafs die Lager geölt werden müssen. — Ist die obere Schraube nicht fest genug angezogen, dann entsteht ebenfalls ein Geräusch, und die umstehenden Objekte geraten in lebhafte zitternde Bewegungen. Ist das Lager zu fest angezogen, dann rotiert der Apparat nicht lange genug.

5. *Untersuchung der Milch* unter Benutzung des in Fig. 92 abgebildeten, graduierten Kölbchens *b*. Die zu prüfende Milch wird zunächst gründlich durchgeschüttelt und mehrmals umgeleert. Dann nimmt man mit Hilfe der Pipette eine Probe davon u. leert dieselbe in ein trockenes Glas aus. Hierauf füllt man dieselbe Pipette bis zur Marke mit warmen W. und verdünnt damit die Probe, so dafs also genau gleiche Teile Milch und W. gemischt werden. Man rührt um und füllt nun (mit Hilfe der Pipette, die man mit dem Gemenge zunächst ausspült) die verdünnte Milch in eines der geaichten Kölbchen bis zur obersten Marke. War das Kölbchen nicht trocken, so wird es zunächst mit der zu untersuchenden verdünnten Milch ausgespült. Sind mehrere Proben gleichzeitig zu untersuchen — die Zentrifugen werden nach Wunsch auf 4—8 Proben eingerichtet — so verfährt man wie folgt: Man nimmt so viele trockene Gläser (Weingläser oder dergl.), als Proben zu untersuchen sind, zieht dann der Reihe nach eine Pipette voll von jeder Milch auf und leert sie in die Gläser um. Dann reinigt man die Pipette mit W. und gieſst nun in jedes Glas eine Pipette voll warmen Wassers. Beim Füllen der Kölbchen achte man auf die Nummern derselben, um zu wissen, welche Milch sich in einem bestimmten Kölbchen befindet. Die gefüllten Kölbchen werden in die beigegebenen kleinen Ledersäckchen eingeschoben u. in die Zentrifuge so gelegt, dafs ihre Böden den Rand der Büchse berühren. Sie würden sonst bei Beginn der Drehung gegen diesen Rand angeschleudert werden u. könnten trotz der Schutzhülle zerbrechen. Die Zentrifugenbüchse ist stets symmetrisch mit 2, 4, 6 oder 8 eingelegten Kölbchen zu belasten.

Nochmals wird daran erinnert, dafs die Büchse wohl zu verschlieſsen sei. Um exakte Resultate zu gewinnen, empfiehlt es sich, die in Rotation versetzte Zentrifuge nach drei Minuten rasch anzuhalten und sofort nochmals in Drehung zu bringen. Nach drei Minuten wird sie wieder rasch angehalten, alle Kölbchen sofort herausge-

nommen und senkrecht gestellt. Die Rahmschicht erscheint dann durch horizontal liegende Flächen begrenzt. Die Dicke derselben wird abgelesen. Ein Teilstrich entspricht zwei Volumprozenten Rahm. Die Grenze zwischen Rahm u. Magermilch muſs ganz scharf sein; die letztere stellt eine nur molkenartig getrübte, durchscheinende Fl. dar.

Behufs *Unters. von Rahm* wird derselbe mit dem drei- bis vierfachen Volum W. verdünnt. Ein Teilstrich der Probe entspricht dann 4, resp. 5% Rahm.

6. *Sedimentieren von Harn, Sputum etc.* mitttels der in Fig. 93 abgebildeten Eprouvetten *a*. Die zu prüfende Fl. wird in kleine, dem Apparat beigegebene Eprouvetten gefüllt, dieselben werden in die Ledersäckchen geschoben und in die Büchse eingelegt. Man bringt die Zentrifuge in rasche Rotation und läſst sie ungestört auslaufen. Ein Anhalten der Zentrifuge ist in diesem Falle schädlich, da es den Nd. aufwirbelt. Ist der Apparat von selbst zur Ruhe gekommen, so werden die Gläschen vorsichtig herausgenommen und vertikal gestellt. Um das Sediment von der darüber stehenden Fl. zu trennen, wird das Gläschen durch einen von zwei Glasröhrchen durchbohrten Kork verschlossen und damit in eine kleine Spritzflasche verwandelt. Man bläst dann in das kürzere Röhrchen und entfernt damit die Fl, während der Nd. zurückbleibt.

Fig. 92.

Fig. 93.

Fig. 94.

Fig. 95.

7. *Apparat zur Blutuntersuchung* (*Hämatokrit*). Derselbe besteht: 1. aus einer Kapillarpipette (Fig. 94) mit einem Fassungsraum von 0,02 ccm; 2. aus einer Bürette (Fig. 95), in welcher die Mischung von Blut u. $2^1/_2$%iger Kalidichromatlsg. zentrifugiert wird. Die Pipette hat etwas oberhalb der Marke *c* eine kleine Ampulle. Das Ansaugen des Blutes geschieht mit Hilfe einer vom Vf. vorgeschlagenen u. gesetzlich geschützten Vorrichtung, die aus einer Kautschukkappe und einer Schraubenklemme zusammengesetzt ist. Wird die Schraube gelüftet, so steigt die Fl., in welche das offene Ende der Pipette eintaucht, in die Höhlung derselben auf. Entleert wird die Pipette, indem man mit den Fingern die Kautschukkappe zusammendrückt. Die Bürette besteht aus einem $5^1/_2$ cm langen Stück einer weiteren Thermometerröhre, an welche oben ein kleiner spitzer Glastrichter *d* angeschmolzen ist. Das untere Ende der Kapillare trägt ein Schraubengewinde und wird durch ein kleines Verschluſsstück aus Hartgummi hermetisch abgeschlossen. Die Bürette hat eine in 100 Intervalle geteilte Skala. Der Nullpunkt derselben befindet sich am unteren Ende. Der Fassungsraum der Kapillare zwischen dem Teilstriche 0 und 100 ist dem der Pipette genau gleich; beträgt also ebenfalls 0,02 ccm.

Gebrauchsanweisung zum Hämatokrit. Mit Hilfe der Pipette wird ein beliebig groſser Tropfen der Dichromatlösung in den Trichter der Bürette übergetragen.

Mit dem jedem Apparate beigegebenen Neusilberdraht wird die Fl. bis an den Boden der Kapillare gebracht. Die Gummikappe der Pipette wird mittels der Schraube zusammengedrückt, darauf etwa bis zur Marke Dichromatlösung aufgesaugt u. diese Fl. durch weiteres Lüften der Schraube in die Ampulle gebracht.

In den wohlgereinigten und abgetrockneten Finger des Kranken wird mit einer kleinen Lancette ein Einstich gemacht und ein etwa erbsengroſser Blutstropfen entleert. Das Ende der von anhaftender Fl. gereinigten Pipette wird in den Blutstropfen getaucht u. durch Öffnen der Schraube Blut genau bis zur Marke eingesaugt. Das untere Ende der Pipette wird dann neuerdings abgewischt u. der ganze Inhalt derselben durch einen energischen Fingerdruck auf die Gummikappe in den Trichter der Bürette ausgepreſst. Es flieſst zuerst das Blut ab; die nachrückende Dichromatlsg. spült die Kapillare aus. Die Mündung der Pipette wird dann noch in einem bereit gehaltenen Tropfen der Verdünnungsflüssigkeit (auf einem Uhrgläschen, Objektträger oder dgl.) abgespült, dieser Tropfen in die Pipette aufgesaugt u. ebenfalls in die Bürette übertragen. Jetzt wird der Inhalt des Trichters mit dem Neusilberdraht durcheinander gemengt, die Bürette in das kleine Futteral und mit diesem in die Zentrifuge gebracht. Es ist darauf zu achten, daſs die Mündung des Trichters nach innen gegen die Axe der Zentrifuge zu liegen komme. Die Zentrifuge wird angetrieben, nach zwei Minuten angehalten und dieser Vorgang noch zwei mal wiederholt, so daſs im ganzen sechs Minuten zentrifugiert wird.

Die roten Blutkörper bilden ein Säulchen, dessen obere Grenze an der Skala abgelesen wird. Die gefundene Zahl giebt das Volum der roten Blutkörper in Prozenten an. Über den roten Blutkörpern sieht man im normalen Blute eine ganz dünne graue Schicht farbloser Blutkörper, deren Höhe kaum einem Volumprozente entspricht. Das Blut gesunder Menschen enthält ca. 40—50 Volumprozente roter Blutkörper.

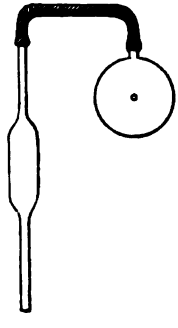


Fig. 96.

Fig. 97.

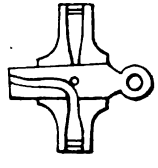


Fig. 98.

Die ersten acht Teilstriche der Skala werden durch das Verschluſsstück verdeckt. Sollte es sich ausnahmsweise einmal ereignen, daſs ein Blut mit weniger als 8% Blutkörperchen zur Unters. käme, dann gebe man ein kleines Tröpfchen Quecksilber in den Trichter. Es wird nach dem Zentrifugieren den untersten Platz einnehmen. Die Länge der Blutkörpersäule wird dann durch Ablesen des unteren und des oberen Endes derselben zu bestimmen sein. Nach jedesmaliger Unters. ist das Verschluſsstück der Bürette abzuschrauben und die letztere mit W. gut durchzuspülen.

Kreiselzentrifuge. Der Apparat wird von Franz Hugershoff in Leipzig, komplett mit vier Reagensgläsern und zwei graduierten Kölbchen für Unters. der Milch

zum Preise von 32 M geliefert. — Der Hämatokrit: Bürette in Etuis (*d*), Pipette (*e*) nebst Fläschchen mit 2½ % Kaliumdichromatlösung und Lancette kostet 10 M. (Leipzig. Oktober 1892.) ARENDT.

Alex F. Reid, *Pipetten zum Messen giftiger Flüssigkeiten.* Die Pipette, Fig. 95, ist durch einen Gummischlauch und ein Stück Glasrohr mit einem Gummiball verbunden, der in der Mitte eine Öffnung hat. Man preſst bei verschlossener Öffnung den Ball zusammen, taucht die Pipette in die Fl., läſst den Ball sich ausdehnen und preſst den Schlauch mit der anderen Hand zu, sobald die Fl. bis zur Marke gestiegen ist. Der Dreiweghahn in Fig. 96 und 97 gestattet eine bequemere Füllung der Pipette. Man läſst die Fl. bis über den Hahn aufsteigen, stellt den Hahn ab und läſst bei einer Stellung wie in Fig. 97 die Fl. ausflieſsen. (ChN. **66**. 166 bis 167. 30/9.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

C. Duncan und **F. Hoppe-Seyler,** *Die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser.* Durch alltägliche Erfahrung ist bekannt, daſs zur Sättigung von Fll. mit Gasen längeres Durchleiten der Gase oder oft wiederholtes Schütteln derselben mit der Fl. erforderlich ist. Man darf annehmen, daſs eine unmeſsbare dünne Schicht der Fl. an der Oberfläche, an der sie mit einem Gase sich in Berührung befindet, mit dem Gase in sehr kurzer Zeit gesättigt ist. Während der kurzen hierfür erforderlichen Zeit würden Gasmoleküle auch in die tieferen Schichten der Fl. einzudringen begonnen haben, wie aber dieses Vorrücken zu denken sei, darüber fehlen die Vorstellungen. Der von den Vff. benutzte Apparat, der nicht näher beschrieben werden kann, besteht im wesentlichen aus einem über 1 m langen, 6,5 cm weiten Glasrohre, das mit ausgekochtem W. gefüllt werden kann, und aus dem dann nach längerer Berührung mit Luft W. von unten entnommen werden kann, ohne während der Entnahme mit Luft in Berührung zu kommen. Die einzige Berührung des W. mit der Luft findet somit längere oder kürzere Zeit, je nach der Versuchsdauer, nur an der Oberfläche des W. in der langen Röhre statt. Die folgende Tabelle giebt nun in Kubikzentimetern die Gasvolume an, die während der an der Spitze jeden Versuchs stehenden Versuchsdauer durch die angegebenen Wasserschichten hindurchgegangen sind. Es bedeutet also z. B. die Bezeichnung 45,5—58 cm eine Wassersäule, deren obere Fläche 45,5 und deren untere Fläche 58 cm unter der mit Luft in Berührung stehenden Oberfläche die ganze Säule sich befand. Die in derselben befindliche in Kubikzentimetern angegebene Luft hat also, um dahin zu gelangen eine Schicht von 45,5 bis 58 cm durchwandern müssen:

	1 Vers. 4 Tage		2. Vers. 5 Tage				3. Vers. 7 Tage	
	70,5—84	unter 84	45,5—58	58—70,5	70,5—84	unter 84	70,5—84	unter 84
O . . .	0,4992	0,5337	0,9656	0,8450	0,8757	0,8640	1,1178	1,0709
N . .	1,2754	1,8267	1,8657	1,7300	1,5469	1,7338	2,2786	2,1292
O und N	1,7746	2,3604	2,8313	2,575	2,4226	2,5978	3,3964	3,2001

	4. Vers. 14 Tage				5. Vers. 14 Tage			
	45,5—58	58—70,5	70,5—84	unter 84	45,5—58	58—70,5	70,5—84	unter 84
O . . .	1,6516	1,4145	1,5080	—	1,7167	1,5104	1,6603	1,6902
N . .	4,0397	3,2430	3,4534	—	3,9057	3,5157	3,7093	3,7780
O und N	5,6913	4,6575	4,9614	5,1460	5,6224	5,0261	5,3696	5,4682

Es ist nun von Interesse, zu berechnen, welche Gasmengen von der 33,17 qcm betragenden Oberfläche des W. absinkend durch die Schichten 70,5 cm unterhalb derselben täglich hindurchgegangen sind, u. zweitens, welche Gasmengen in die Schicht 45,5—70,5 unter der Oberfläche täglich eingetreten sind. Diese Geschwindigkeiten werden übersichtlicher, wenn sie auf ein Quadratmeter Oberfläche umgerechnet sind. Die folgende Tabelle ist für diesen Zweck berechnet, und zwar zeigen die beiden ersten Querreihen, wieviel in 4 Tagen, bez. in 5 Tagen an jedem Tage O oder N, bez. O + N bis in die Tiefe von 45,5—70,5 und bis in die Tiefe unter 70,5 hinabgewandert ist. Zu diesem Zwecke sind die Werte der mit 45,5—58 und 58—70,5, bez. der mit 70,5—84 und unter 84 überschriebenen Kolumnen der vorigen Tabelle addiert, mit der Anzahl der Tage dividiert und dann auf 1 Quadratmeter im Verhältnis von 33,17 : 10000 vergrößert. Die drei letzten Querreihen der folgenden Tabelle tragen eine andere Bezeichnung, und man muſs dabei berücksichtigen, daſs erst die Werte für das in 5 Tagen eingewanderte Gas abgezogen werden müssen, wenn die für den 6. und 7., bez. den 6—14. Tag geltenden Werte gefunden werden sollen. Die letzte Kolumne mit „Im Ganzen durch 45,5" beschrieben, enthält die Summen der beiden O + N überschriebenen Kolumnen u. giebt also an, wieviel im Ganzen durch die Ebene 45,5 cm tief unter der Oberfläche von 1 Quadratmeter hindurchgegangen ist:

		unter 70,5			45,5—70,5			Im Ganzen durch 45,5
		O	N	O+N	O	N	O+N	
1	In 4 Tagen täglich .	77,85	233,81	311,66	—	—	—	—
2	In 5 Tagen täglich .	104,91	197,81	302,71	109,17	216,81	325,98	628,69
3	Für 6. u. 7. Tag tägl.	67,69	169,74	237,58	—	—	—	—
4	Für 6—14. Tag tägl. .	—	—	170,41	42,06	123,52	165,58	335,99
5	Für 6—14. Tag tägl. .	53,97	140,92	194,89	47,46	128,17	175,62	370,51

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, daſs die Mengen der einzelnen Gasarten, welche täglich abwärts wandern, im Verlauf der Verss. stets abnehmen. Es verlangsamt sich die Geschwindigkeit recht erheblich. Wenn man auch nicht wohl zweifeln kann, daſs diese Abnahme der Geschwindigkeit in Beziehung steht zu dem Grade der Sättigung, die in den Wasserschichten für die einzelnen Gase bereits erreicht ist, so wird hiermit doch der Vorgang, der dabei stattfindet, nicht erklärt. Gewisse Erscheinungen sprechen sehr entschieden gegen die Vermutung, daſs die Gasteilchen, entsprechend ihrem Partiärdrucke in der atmosphärischen Luft, über der Oberfläche des W. sich abwärts bewegen, sie stützen vielmehr die Ansicht, daſs die in der Nähe der Oberfläche mit Gasteilchen beladenen Wasserschichten sich abwärts bewegen und sich mit den unteren Schichten mischen. Der Vorgang wird somit der allmählich gleichmäſsig erfolgenden Verteilung von l. Stoffen in W., deren Lsgg. höheres D. als das W haben, entsprechen, wenn diese Stoffe langsam an der Oberfläche des W. in dasselbe eintreten. Nach diesen Resultaten ist es nicht zweifelhaft, daſs in groſsen Wassertiefen im Meere und in Landseen entweder das Tierleben einen geringen Stoffumsatz bewirkt, oder der Gasaustausch zwischen der Atmosphäre u. groſsen Wassertiefen durch andere Vorgänge unterhalten wird als durch die Diffusion der Gase im W. (Z. **17**. 146—64. 21/9. Straſsburg.) SACHSSE.

Th. Gross, *Über die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels durch Elektrolyse.* Vf. erhitzte in einem Silbertiegel eine Mischung aus 1 Teil Bariumsulfat u. 6 Teilen Kaliumnitrat zur Rotglut und leitete dann durch sie den Strom von 30 zu 6 verbundenen Leclanché-Elementen oder von 6 Bunsen, indem der Tiegel die Anode, ein 0,3 oder 0,9 mm starker Platindraht die Kathode bildete. Dieser erglühte, während seine übrigen Teile dunkel blieben, da, wo er in die schm. M. tauchte, weit lebhafter als die letztere und schmolz allmählich ab, so daſs, um die Leitung zu unterhalten,

stets neue Teile von ihm eingetaucht werden mufsten. Während beständig Rotglut unterhalten blieb, wurde die Schmelze allmählich fest, konnte aber durch wiederholten Zusatz von Kaliumnitrat verflüssigt werden, wozu im Ganzen noch 16 Teile verbraucht wurden.

Nachdem in einigen Stunden 3 Gewichtsteile der Kathode abgeschmolzen waren, wurde der Strom geöffnet und die nach dem Erkalten schwarze Schmelze in einen Überschufs verd. Salzsäure eingetragen, worin sie sich zum Teil l. Das Gel. wurde abfiltriert und das Ungel. mit Königswasser ausgekocht, wobei ein braunes Pulver ungel. blieb, das zuerst mit W., dann zur Entfernung von Chlorsilber mit Ammon und nochmals mit W. ausgewaschen wurde. Die ammoniakal. Fl. war frei von Schwefelsäure. Die sauren und neutralen wie vorstehend angegeben erhaltenen Lgg. (I) wurden ohne Verlust mit Bariumchlorid in grofsem Überschusse versetzt, wodurch allmählich ein in verd. Säuren unl. Nd. (I_1) entstand. Vollkommen ausgewaschen, getrocknet und wie üblich geglüht, hatte er eine bräunlichgelbe Färbung, die durch Auskochen mit Königswasser nicht verschwand. Sein Gewicht betrug bei Verwendung von 0,53 g Bariumsulfat 0,15 g.

Aus dem in Königswasser unl., bariumhaltigen Teile (II) der Schmelze konnte durch Reduktion mit Zink und Salzsäure, wobei sich kein Schwefelwasserstoff entwickelte, Platin abgeschieden werden. Durch Schmelzen mit Alkalien u. Behandeln der Schmelze mit Salzsäure war er, soweit er nicht aus Platin bestand, in Lsg. zu bringen. In ihr bewirkte ein Überschufs von Bariumchlorid einen wie (I_1) beschaffenen Nd. (II_1), der, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, bei dem angeführten Versuche 0,07 g wog.

Aufserdem konnte aus der Auflösung der aufgeschlossenen Masse (II) durch Schwefelwasserstoff ein brauner Nd. (II_2) gefällt werden, der sich in h. Schwefelammon nicht merklich l. und von den Körpern, die zu derselben Gruppe gehören, zu trennen war. An der Luft stark geglüht, stellte er ein grauschwarzes, nicht glänzendes, ungeschmolzenes Pulver (II_2^*) dar, das sich durch starkes Glühen im Wasserstoffstrome nicht änderte. Mit Salpetersäure, Königswasser und Flufssäure gekocht, l. es sich nicht merklich. Bei Verwendung von gröfseren Mengen Bariumsulfat erhielt Vf. von dieser Substanz etwa 30% des in dem Sulfate enthaltenen Schwefels. Nimmt man nun, um das Maximum des Schwefels zu bestimmen, der nach der Elektrolyse noch vorhanden war, an, dafs (I_1) und (II_1) aus reinem Bariumsulfat bestanden, so waren bei dem angeführten Vers. von den ursprünglich verwendeten 0,53 g Bariumsulfat nach der Elektrolyse noch 0,22 g übrig; es waren also mehr als 50% des darin enthaltenen Schwefels verschwunden. Dafür war der eigentümliche Körper (II_2^*) erhalten.

Zur Erklärung der vorstehend angegebenen Thatsachen nimmt Vf. an, dafs der Schwefel eine Wasserstoffverb. ist, und dafs durch die Elektrolyse Wasserstoff aus ihm ausgeschieden und dafür Platin in ihn eingeführt wird, indem aus dem Reste des Schwefelmoleküls, Platin und auch Barium eigentümliche Verbb. entstehen. Bereits angestellte weitere Beobachtungen, deren Mitteilung sich Vf. vorbehält, bestätigen nach seiner Meinung diese Auffassung. (W. **46**. 171—73.) ARENDT.

F. Förster, *Über das chemische Verhalten des Glases. Einwirkung der Lösungen von Alkalien und Salzen auf Glas.* A. *Über das chemische Verhalten des Glases gegen überhitztes Wasser.* Unter der Einw. des hoch erhitzten, gespannten Wasserdampfes überziehen sich die Glasoberflächen mit einer mehr oder weniger dicken Schicht eines weifsen, undurchsichtigen und leicht ablösbaren Zersetzungsproduktes. Dieses letztere enthielt lufttrocken 27,5% W., wovon nur 7,8% bei 100° entweichen. Die nähere Unters. ergab, dafs unter dem Einflufs des gespannten Wasserdampfes eine starke Hydratation des Glases erfolgt, die sich besonders auf die Alkalisilikate erstreckt und diese in W. ll. macht. Unter dem Einflufs des überhitzten Wassers

selbst findet auch bei einer weit über 100° liegenden Temperatur eine Auslaugung des Glases in demselben Sinne statt, wie bei niedrigen Temperaturen. Verschiedene Sorten Wasserstandsgläser zeigten, nach dieser Richtung hin untersucht, ganz erhebliche Unterschiede. Die geringste Alkaliabgabe fand sich bei dem Verbundglas für Wasserstandsröhren von SCHOTT in Jena. Diese Verbundgläser bestehen aus zwei innig mit einander verbundenen und konzentrisch übereinander gelagerten Röhren, aus .verschiedenem Glase. Die Mengen und die Art der beiden Glassorten sind so bemessen, dafs das innere Rohr geringere Dicke und einen kleineren Ausdehnungskoëffizienten besitzt. Die grofse mechanische Widerstandsfähigkeit dieser Glasanordnung wird noch wesentlich gehoben durch die hohe chemische Widerstandsfähigkeit der verwendeten Glassorten. Nach SCHOTT besitzt das zu den inneren Teilen der Verbundglaswasserstandsröhren verwendete Glas folgende Zus.: 5,0 Al_2O_3, 11,0 Na_2O; 0,05 Mn_2O_3; 12,0 B_2O_3; 71,95 SiO_2. Dieses Glas erwies sich nach den Unterss. Vfs. als das widerstandsfähigste Wasserstandsglas und übertrifft die Verbrennungsröhren noch erheblich.

B. *Verhalten des Glases gegen Alkalilösungen.* Zu den Verss. wurden Rundkolben angewandt, deren Oberfläche leicht zu berechnen war, und diese wurden dem Einflufs verschiedenartiger Alkalilsgg. bei gewöhnlicher sowie bei erhöhter Temperatur ausgesetzt. Für Verss. bei gewöhnlicher Temperatur betrug die Digestionszeit 50 Tage. Zum Studium der Einw. der Alkalien in der Wärme wurde die alk. Fl. nicht, wie bei den Verss. von EMMERLING wie auch von WEBER und SAUER, in den Glasgefäfsen gekocht, sondern in einem Bade von fl. Paraffin 3 Stdn. lang genau auf 100° erhitzt. Der Fehler, dafs die einzelnen Versuchsreihen sich auf die ungleichen Temperaturen der KK. der einzelnen Lsgg. beziehen, wurde dadurch eliminiert. — Endlich untersuchte Vf. auch noch die Einw. von kohlensauren Alkalien, von Na_2SO_4 und Na_2HPO_4 auf verschiedene Gläser. Die Resultate aus seinen Verss. und denjenigen anderer Forscher fafst Vf. in folgenden Schlufssätzen zusammen: 1. Lsgg. kaustischer Alkalien wirken auf Glas sehr viel stärker ein als W., indem sie, wenn man von ganz verd. Lsgg. absieht, alle Bestandteile, also das Glas als solches auflösen. — 2. Von den kaustischen Alkalien wirkt NaOH-Lsg. am stärksten, dann folgt KOH-Lsg. und schliefslich NH_3- und $Ba(OH)_2$-Lsg. — 3. Die Steigerung der Temperatur vermehrt die Stärke des Angriffs der Alkalien sehr beträchtlich. — 4. Mit der Konzentration der wirkenden Alkalilsgg. wächst bei erhöhter Temperatur die Angreifbarkeit der Gläser anfangs rasch, um aber alsdann nur langsam weiter zuzunehmen. — 5. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken stark konz. Alkalilsgg. schwächer, als verdünntere Lsg. auf Glas ein. — 6. Reine, nicht zu hoch konz. Alkalilsgg. wirken schwächer auf Gläser als solche, welche durch geringe Mengen von SiO_2 verunreinigt sind. — 7. Kohlensaure Alkalien greifen schon in sehr verd. Lsgg. Glas sehr viel stärker an als W. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von kaustischen Alkalien, als vielmehr derjenigen anderer Salze. Bei äquivalenter Konzentration wirken Lsgg. von Na_2CO_3 stärker, als diejenigen von K_2CO_3. — 8. Die Einw. von Salzlsgg. auf Glas setzt sich, je nach deren Konzentration und der Art des gelösten Salzes in wechselnder Weise aus der Einw. des W. und derjenigen des vorhandenen Salzes zusammen. — 9. Beide Arten des Angriffes werden von der Zus. des Glases verschieden beeinflufst. — 10. Von den Salzen greifen diejenigen stark (stärker als W.) an, deren Säuren unl. Ca-Salze bilden. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Konzentration zu. — 11. Weniger als W. greifen die an, deren Säuren l. Ca-Salze bilden, bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Konzentration ab. (B. **25**. 2494—2518. 19/9. [Juli.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) HEFELMANN.

Wilh. Vaubel, *Über die Aufbewahrung des Natriums.* Bekanntlich bedeckt sich unter Erdöl aufbewahrtes Natrium mit einer braunen Kruste, welche zu Verlusten an Natrium führt, da dieselbe bei der Verwendung des Natriums erst be-

seitigt werden muſs. Diese Krustenbildung, sowie ein etwaiges Verdunsten des Erdöls läſst sich vermeiden durch Verwendung von Paraffinum liquidum, im Handel unter dem Namen *Vaselinöl* erhältlich. In dieser Fl. hielt sich das Natrium jahrelang fast gänzlich unverändert. Wenn es allerdings auch nicht den Glanz einer frischen Schnittfläche zeigte, so war die Oberfläche doch nur schwach angelaufen. Von einem Eindringen des Öls in das Natrium zeigte sich keine Spur. Ein Abwischen des Natriums mit Filtrierpapier genügte in allen Fällen, um das Vaselinöl völlig zu entfernen. (ZA. 1892. 200.) ARENDT.

Organische Chemie.

Karl Seubert und **G. Rauter**, *Über den Wassergehalt des Cuprioxalats und des Cuprioxalatammoniaks.* Nach HAUSMANN und LÖWENTHAL enthält Kupferoxalat bei 100° noch 10,49% W. Die Zus. ist $CuC_2O_4.H_2O$ (39,50% Cu), nach LÖWE aber hat das lufttrockene Salz die Zus. $CuC_2O_4.{}^1/_2H_2O$ (37,40% Cu) und wird auch bei 120° noch nicht wasserfrei. Vff. fanden im lufttrockenen Salz 38,07% Cu, nach einmonatlichem Trocknen über H_2SO_4 39,19% und nach viermonatlichem 39,39%. Bei 80—90° wurde 39—62%, bei 95—105° 40,07% und bei 100° 39,93%. — Das Cuprioxalatammoniak ist nach VOGEL $CuC_2O_4.2NH_3.H_2O$, Vff. fanden $CuC_2O_4.2NH_3.2H_2O$. Rührt man trockenes Cuprioxalat mit Pyridin zusammen, so entstehen himmelblaue mkr. Säulchen, $CuC_2O_4.2C_5H_5N$. (B. **25**. 2821—25. 19/9. [15/8.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Paul Seidel, *Fulminur- und Desoxyfulminursäure.* (Vgl. **92**. I. 526.) Neben dem vom Vf. früher beschriebenen Ester der Fulminursäure entsteht ein neuer Ester, wenn man das Erhitzen von fulminursaurem Ag und C_2H_5J auf 100° steigert, und zwar in vorwiegender Menge. Der *Ester* läſst sich aus W. leicht umkrystallisieren und bildet dann farblose Nadeln, F. 155°, die sich erst über 175° zers. Mit konz. HCl im Rohr auf 110—120° erhitzt, liefern beide Ester NH_4Cl, $NH_2OH.HCl$, CO_2 und $C_2H_5.Cl$. Zus.: $C_3H_2(C_2H_5)O_3N_3 + H_2O$. Alkoh. KOH zers. vollständig. Beim Erhitzen mit NH_3 in Chlf.-Lsg. entsteht aus dem Ester vom F. 133° desoxyfulminursaures NH_4, aus dem Ester vom F. 155° aber *Fulminursäureamid*, $C_3H_2(NH_2)O_3N_3$, unl. in A., Ä. etc., swl. in h. W. und in k. NaOH-Lsg. Aus h. W. farblose gestreifte Blättchen, F. >250°. Schmilzt unter Entw. von HCN. Giebt mit ammoniakal. Cu-Lsg. im Gegensatz zum Isofulminursäureamid von EHRENBERG keine Doppelverb. — *Desoxyfulminursäure* wird am reinsten erhalten aus dem Ester vom F. 133° durch bloſses Sd. mit W. Die Säure krystallisiert mit 1 Mol. W.; monosymmetrisch in Prismen. Verwittert an der Luft. Beim Erhitzen im Rohr auf 110—120° mit konz. HCl tritt unter teilweiser Reduktion von NH_2OH zu NH_3 neben $NH_2OH.HCl$ noch NH_4Cl u. CO_2 auf. Wird durch HNO_3 oder J nicht zu Fulminursäure reoxydiert. Die Salze sind sämtlich gefärbt: Alkalisalze, Ag- und Pb-Salz eigelb, Cu-Salz grünschwarz, Ni-Salz blaſsrot. Fe^{II}-Salze liefern blaurote, Fe^{III}-Salze schwache Orangefärbung. Liefert kein swl. $CuNH_4$-Salz. Das Ag-Salz läſst sich bei Fällung aus schwach saurer Lsg. aus h. W. unzers. umkrystallisieren. — Die Fulminursäure bildet wie Cyansäure, Cyanursäure etc. zwei Reihen von Ester: den Sauerstoffester vom F. 155° und den Stickstoffester vom F. 155°. Die Desoxyfulminursäure verhält sich zur Fulminursäure betr. der Säuregruppe wie Blausäure zur Cyansäure. Die STEINER'sche Formel für die Fulminursäure (I) ist, abgesehen:

I

$$\begin{array}{l} C \vdots N \\ CHNO_2 \\ \dot{C}ONH_2 \end{array}, \quad \text{resp.} \quad \begin{array}{l} C \vdots N \\ \dot{C}HNO_2 \\ \dot{C}\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown NH\end{array} \end{array}$$

II

$$\begin{array}{l} HN : C-O \\ HN : C-O \end{array} > C : N(OH)$$

von der noch nicht aufgeklärten fetten NO_2-Gruppe, der EHRENBERG'schen Formel (II) vorzuziehen, welche die Zerss. der Fulminursäure durch Br, konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 nicht erklärt. (B. **25**. 2756—59. 19/9. [11/8.] Dresden. Techn. Hochsch. Lab. v. Prof. SCHMITT.) HEFELMANN.

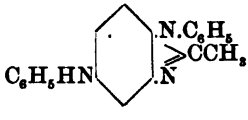
E. Haegele, *Über einige Kondensationsprodukte der Amidophenole.* Amidophenole, namentlich die p-Verbb., kondensieren sich ebenso leicht wie Phenylhydrazin mit Aldehyden, etwas schwieriger mit Ketonen. Schüttelt man eine Lsg. des p-Amidophenols in verd. Essigsäure mit einem Aldehyd, so scheidet sich das Kondensationsprod. sofort fest und kryst. aus. Die Kondensationen mit o-Amidophenol wurden durch Erwärmen desselben mit dem Aldehyd bewirkt. — 1. *Benzyliden-p-amidophenol*, $C_6H_5CH : NC_6H_4OH$, grofse Blätter, F. 163°, ll. in A., unl. in W. — 2. *Oxybenzyliden-p-amidophenol*, $C_6H_4(OH)CH : NC_6H_4.OH$, gelbe Blättchen, F. 135°. Verd. H_2SO_4 spaltet in Amidophenolsulfat und Salicylaldehyd. — 3. *Methoxybenzyliden-p-amidophenol*, $C_6H_4(OCH_3)CHN : C_6H_4OH$, gelbe Prismen, F. 188°. — 4. *Cinnamyliden-p-amidophenol*, $C_6H_4CH : CH.CH : N.C_6H_5OH$, hellgrüne Nadeln, F. 223°. Nimmt leicht 2 Br auf. — 5. *Isopropylen-p-amidophenol*, $(CH_3)_2C : NC_6H_4.OH$, farblose Blättchen, F. 158°. — 6. *Oxybenzyliden-o-amidophenol*, $C_6H_4(OH)CH : N.C_6H_4.OH$, rote Nadeln, F. 175°. — 7. *Methoxybenzyliden-o-amidophenol*, $C_6H_4(OCH_3)CH : N.C_6H_4.OH$, gelbbraune Nadeln, F. 89°. — 8. *Cinnamyliden-o-amidophenol*, $C_6H_5CH : CH : N.C_6H_4OH$, glänzende Blättchen, F. 79°. (B. **25**. 2753—56. 19/9. [10/8.] Rostock. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

G. Darzens und **Dubois**, *Dijodresorcinmonosulfosäure.* (Rep. de Pharm. 1892. 343; PCH. **33**. 582. — C. **92**. II. 320.) PROSKAUER.

O. Hinsberg, *Über die Einwirkung von Aminbasen auf Glyoxalnatriumdisulfit.* Früher (**88**. 328) hatte Vf. gezeigt, dafs bei der Einw. von Anilin auf Glyoxalnatriumsulfid das Anilid der Anilidoessigsäure, $C_6H_5NH.CH_2.CONHC_6H_5$, bei der Einw. von Naphtylamin dagegen die Sulfosäure des Naphtindols, $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH.C.SO_3H\\ \| \\ CH\end{matrix}$, entsteht, welche sich leicht in das Oxindol und Isatin der Naphtalinreihe überführen läfst. Jetzt zeigt Vf., dafs sich Benzylamin gegenüber dem Glyoxalnatriumsulfit ähnlich wie Anilin verhält und ein substituiertes Glykokollamid bildet, während Monoäthyl-β-naphtylamin unter Schliefsung des Indolringes reagiert. — 1. *Äthyl-β-naphtindolsulfosäure*, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N.C_2H_5\\ \geqslant C.SO_3H\\ CH\end{matrix}$; das Na-Salz bildet schwach gelbliche Nädelchen, welche unter Einw. von HCl unter Abspaltung von SO_3 wahrscheinlich Äthyl-p-naphtoxindol liefern. — 2. *Benzylamid der Benzylamidoessigsäure*, $C_6H_5CH_2.NHCO.CH_2.NH.CH_2C_6H_5$, Öl. Chlorhydrat, farblose Blättchen, swl. in W. — Durch die Rk. mit Glyoxalnatriumsulfit lassen sich Naphtylamine und vermutlich auch andere Basen mit mehreren Ringen scharf von allen anderen Aminen unterscheiden. (B. **25**. 2545—47. 19/9. [6/8.] Freiburg i. B. Univ.-Lab. v. Prof. BAUMANN.) HEFELMANN.

O. Brunck, *Über einige Derivate des Diphenyl-p-phenylendiamins.* Vf. hat versucht, in das CALM'sche Diphenylparaphenylendiamin eine Amidogruppe einzuführen in der Erwartung, dafs sich der entstehende Körper dem Trianilidonaphtalin ähnlich verhalte und durch Oxydation zuerst in ein Indamin und dann unter Ringschliefsung in ein Isomeres des Benzolindulins von FISCHER und HEPP übergehe, Die Darst. des Amipodiphenylparaphenylendiamins aus Mononitrodiacetylphenyl-p-phenylendiamin scheiterte, da dieses gegen Säure ungemein beständig ist, durch Einw. von alkoh. KOH aber unter Bildung eines neuen Körpers von bisher unbekannter Konstitution umgesetzt wird.

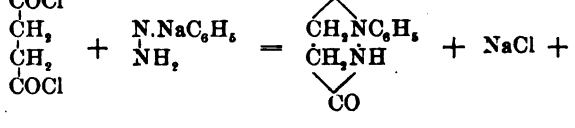
Mononitrodiacetyldiphenyl-p-phenylendiamin, $C_{22}H_{19}N_3O_2.NO_2$, lange, seideglänzende, blafsgelbe Nadeln, F. 160°. Beim Behandeln mit alkoh. KOH entsteht ein braunvioletter Körper, metallglänzende Blättchen, l. in Ä., A., Bzl. und Eg., der weder ein Azokörper ist, noch eine Nitrogruppe enthält. Aus Diphenyl-p-phenylendiamin und dessen Diacetylverb. erhielt Vf. durch Einw. von alkoh. KOH einen rotbraunen, in Nadeln kryst. Körper, der sich als identisch mit dem BANDROWSKY'schen Diphenyl-p-azophenylen oder Chinondianil erwies. Das Reaktionsprodukt aus der Mononitroverb. erwies sich nicht als ein Chinonimidderivat. Es ist eine schwache Base, die ein gelbes, kryst. Salz bildet, das in wss. Lsg. dissociiert. Durch Reduktion mit Sn und HCl liefert es ein kryst., silbergraues Pulver, das sich an der Luft langsam braun färbt. Mit $FeCl_3$ färbt es sich bordeauxrot, ebenso mit HNO_2. Aus der alkal. Lsg. wird es durch CO_2 gefällt. — Durch Einw. von Säuren u. darauffolgende Reduktion mit alkoh. $(NH_4)HS$ geht das Mononitrodiacetyldiphenyl-p-phenylendiamin unter Abspaltung einer Acetylgruppe in eine *Anhydrobase* der Zus. $C_{20}H_{17}N_3$ über, die mit 1 Mol. Kryst.-A. kryst., F. 162—164°. *Salzsaures Salz:* silbergraue Nadelbüschel, F. 250°. *Pt-Salz*, gelbgrüne Prismen aus A. — Reduziert man Mononitrodiacetyldiphenyl-p-phenylendiamin direkt mit $(NH_4)HS$, so erhält man eine *Anhydrobase*, F. 180°, die noch einen Säurerest enthält, und die beim Sieden mit verd. H_2SO_4 die Anhydrobase $C_{20}H_{17}N_3$ liefert. Konstitution der Base $C_{20}H_{17}N_3$; — *Difornyldiphenyl-p-phenylendiamin*, aus Diphenyl-p-phenylendiamin u. Ameisensäure, feine, weifse Nadeln, F. 165°. Beim Nitrieren entsteht stets eine *Dinitroverbindung*, blafsgelbe,



derbe Krystalle, F. 215°. — Auch mit der Dibenzoylverb. konnte keine Mononitroverb., sondern nur eine Trinitroverb., blafsgelbe Nadeln, F. 248°, erhalten werden. (B. **25**. 2715—22. 19/9. [8/8.] Erlangen. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Richard Löwenherz, *Darstellung der asymmetrischen Amidoisophtalsäure aus o-Tolidin. Acetylamidoisophtalsäure*, $C_6H_3(CO_2H)_2NHCOCH_3$, wurde durch Oxydation des acetylierten o-Tolidins mit $KMnO_4$ erhalten. Farblose Krystalle, wl. in sd. W., ll. in A., zers. sich bei ca. 270°. — *Amidoisophtalsäure*, $C_6H_3(CO_2H)_2NH_2$, durch Sieden der vorigen Säure mit verd. H_2SO_4 erhalten; farblose Nädelchen, swl. in sd. W., F. > 300°. Durch Diazotierung entstand die Oxyisophtalsänre, wodurch der Beweis erbracht wurde, dafs die durch Oxydation des o-Tolidins entstandene Säure die asymmetrische Amidoisophtalsäure ist. A. W. HOFMANN erhielt früher (B. **9**. 1300) durch Oxydation der Acetylverb. des asymmetrischen m-Xylidins eine Acetylamidoisophtalsäure, nicht aber die freie Amidoisophtalsäure. — *Benzidin-o-dicarbonsäure* hat Vf. durch Reduktion von o-Nitrobenzoësäure mit Zn-Staub und wss. KOH-Lsg. und Umlagerung der entstandenen o-Hydrazobenzoësäure mit sd. HCl dargestellt. Die Bezeichnung als o-Diamidodiphenylsäure beanstandet Vf., da sie kein Derivat der Diphensäure ist, sondern nach P. GRIESS unter CO_2-Abspaltung Benzidin liefert. (B. **25**. 2795—98. 19/9. [Aug.] Berlin.) HEFELMANN.

A. Michaelis und **R. Hermens**, *Über das β-Succinylphenylhydrazid oder das 1-Phenyl-3,6-o-piperazon.* Nach einer Reihe vergeblicher Verss. gelang die Darst. des einen sechsgliedrigen Ring darstellenden β-Succinylphenylhydrazids durch Einw. von Succinylchlorid auf Natriumphenylhydrazin nach folgender Gleichung:



β-Succinylphenylhydrazid ist eine gut kryst. Verb. von grofser, durch den sauren Charakter des Imidrestes bedingter Reaktionsfähigkeit.

1. *Bernsteinsäureesterchlorid*, $C_2H_4{<}\begin{matrix}COOC_2H_5\\COCl\end{matrix}$, durch Einw. von $POCl_3$ auf ätherbernsteinsaures Na erhalten; farblose, stark lichtbrechende Fl. K_{20} mm. 144° zerfällt bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in Bernsteinsäureanhydrid u. C_2H_5Cl. — 2. *Bernsteinsäureesterphenylhydrazid*, $C_2H_4{<}\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO(NH)_2C_6H_5\end{matrix}$, aus Verb. 1 u. Phenylhydrazin erhalten, weifse Nadeln, F. 107°. Versetzt man die Lsg. in h. verd. KOH mit HCl, so fällt *Succinylphenylmonohydrazid* mit $^1/_2H_2O$, F. 137°, aus, das beim Umkrystallisieren oft Hötte's *αSuccinylphenylhydrazid* liefert. Das bei 137° schm. Hydrazid ist wahrscheinlich ein *Anhydrid des Bernsteinsäurephenylhydrazids*, $(C_6H_5.NH.NHCO.C_2H_4.CO)_2O$. — 3. *$\beta$-Succinylphenylhydrazid oder 1-Phenyl-3,6-o-piperazin*, $\begin{matrix}CH_2.CO.NC_6H_5\\CH_2.CO.NH\end{matrix}$, Darst. oben angegeben. Farblose Blättchen, F. 199°; isomer mit Hötte's α-Succinylphenylhydrazid. Reduziert Fehling'sche Lsg., liefert die Bülow'sche Rk. nicht mehr. Swl. in k. W. und sd. A., ll. in h. W. u. h. Eg. Bildet keine NO-Verb. — 4. *Phenyl-2-acetyl-3,6-o-piperazon*, $\begin{matrix}CH_2.CO.NHC_6H_5O\\CH_2.CO.NC_2H_5O\end{matrix}$, farblose Blättchen, F. 179°. (B. **25**. 2747—52. 19/9. [13/8.] Rostock. Univ.-Lab.) Hefelmann.

Heinrich Biltz, *Über die Jodwasserstoffadditionsprodukte der Nitrile*. Schon Gautier, Engler u. a. beobachteten Halogenwasserstoffadditionsprodukte der Nitrile, und Pinner und Klein erteilten diesen Körpern eine einheitliche Konstitution als Amidochloride etc. Amidjodide, die Vf. näher untersucht hat, bilden sich leicht, wenn man die Nitrile in fl. oder fein gepulvertem Zustand mit einem Überschufs von konz. wss. 75—80%ig. HJ zusammenbringt, und scheiden sich meist kryst. aus. Auf je 1 Mol. Nitril sind stets 2 Mol. HJ verbunden. Durch Unters. des Reaktionsproduktes von Phenol auf das Benzonitriljodhydrat gelang es Vf., nachzuweisen, dafs letzterem die Konstitution eines Amidjodides zukommt. Amidjodide bilden sich demnach durch Sprengung der dreifachen N-C-Bindung der Nitrile und Anlagerung von 2 Atomen J an das C-Atom und von 2 H-Atomen an das N-Atom:

$$X.C \vdots N + 2HJ = X.CJ_2NH_2.$$

Die Amidjodide bilden gelbe oder bräunliche, eventuell rote, selten weifse feste Körper, die bei 100—140° unter Zers. schm. und bei der Dest. in ihre Komponenten zerfallen, die sich im Destillat jedoch teilweise wieder vereinigen. W. entzieht den Amidjodiden meist sofort HJ unter Rückbildung des Nitrils, selten unter Verseifung des letzteren. Auch mit Eg., A., Ä. etc. tritt Dissociation ein; in CS_2 und Bzl. sind die Amidjodide meist unl. J ist in den Amidjodiden nicht durch Anilinrest zu ersetzen, soweit die Erfahrung reicht. An der Luft dissociieren die Amidjodide, im trockenen Zustande sind sie längere Zeit haltbar. — 1. *Benzamidjodid*, $C_6H_5CJ_2NH_2$, gelbe Krystalle, F. 135—140° (unter Zers.). Erhitzt man die Verb. mit wasserfreiem Phenol, so entweicht HJ und NH_4J, und es bildet sich eine tief dunkelrote M., aus welcher Benzamid und das Benzaurin von O. Döbner isoliert wurden. Die Bildung des Benzaurins aus Benzamidjodid und Phenol ist völlig analog der Entstehung des Benzaurins aus Benzotrichlorid und Phenol nach Döbner und ist gleichzeitig ein Beweis dafür, dafs dem Benzonitriljodhydrat die Konstitution eines Amidjodides zukommt. — 2. *p-Tolamidjodid*, $CH_3.C_6H_4.CJ_2.NH_2$, citronengelbe Krystalle, F. 115 bis 120° (u. Zers.). — 3. *m-Tolamidjodid*, $CH_3.C_6H_4.CJ_2.NO_2$, *m-Tolunitril*, Öl, K. 212 bis 214°, liefert stroh- bis citronengelbe Krystalle mit HJ. — 4. *o-Tolamidjodid*, $CH_3.C_6H_4.CJ_2.NH_2$, citronengelbe Krystalle, F. ca. 98° (unter Zers.). — 5. *p-Nitrobenzamidjodid*, $NO_2.C_6H_4.CJ_2.NH_2$, rotbraunes, amorphes Pulver. Nebenher entsteht

Amidobenzolnitril, F. 84—85°. — *m-Nitrobenzamidjodid*, $NO_2.C_6H_4.CJ_2.NH_2$, olivenfarbiges Pulver. — 7. *o-Nitrobenzamidjodid*, $NO_2.C_6H_4.CJ_2.NH_2$, bräunliche, glänzende Blättchen. — 8. *Acetamidjodid* und *Propionamidjodid* entstehen, wenn man die entsprechenden Nitrile, um Verseifung zu verhindern, in Eis-NaCl-Mischung mit HJ behandelt. Beide bilden prachtvolle, rein weiße, fedrige Blättchen. — 9. *Bernsteinsäureamidjodid*, $(CH_2.CJ_2.NH_2)_2$, mattgelbliche Flocken. Sehr unbeständig. — 10. *Phenylacetamidjodid*, graubräunliche M. Wird durch NH_3 in Benzylcyanid und HJ zers. — 11. *Terephthalsäureamidjodid*, $C_6H_4(CJ_2.NH_2)_2$, feinkörnige, tiefdunkelrote M., welche infolge von Dissociation stets farblose Lsgg. bildet. — 12. *Zimmtsäureamidjodid*, $C_6H_5.CH:CH.CJ_2.NH_2$, dunkelgelbe M., F. 105—110° (unter Zers.). — *α-Naphtoësäureamidjodid*, $C_{10}H_7.CJ_2.NH_2$, amorphe, gelbe M., unbeständig gegen W. — 14. *β-Naphtoësäureamidjodid*, $C_{10}H_7.CJ_2.NH_2$, gelbliche M., ziemlich beständig gegen W. — 15. Triphenylacetonitril gab kein HJ-Additionsprodukt, ebenso wenig Mandelnitril. — Die Darst. der Amidjodide empfiehlt sich in vielen Fällen zur Trennung und Reinigung der Nitrile, welche daraus mit W. frei gemacht werden können. (B. **25**. 2533—45. 19/9. [30/7.] Greifswald. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (21. Abhandlung.) I. *Zur Charakteristik der Sesquiterpene.* (Mit bearbeitet von **W. Walker**.) Die besonders häufig gemeinsam mit den Terpenen vorkommenden Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ kennt man als dicke, leicht verharzende Fll. vom K. ca. 250—280°. Zur Aufklärung dieser Verbb. wird ebenso wie bei den Terpenen zu verfahren sein, und ergaben die vom Vf. in dieser Richtung angestellten Verss. bis jetzt Folgendes: Es lassen sich einige Isomere der Formel $C_{15}H_{24}$ scharf unterscheiden, welche sich in solche mit zwei und solche mit einer Äthylenbindung teilen. 1. Zwei Äthylenbindungen besitzt das im Cubebenöl, Ol. Sabinae, Ol. Cadinum, Betelöl, Campheröl, Galbanumöl, Patschouliöl, Wachholderbeeröl, Asa foëtida, Cotorindenöl u. Olibanumöl vorkommende linksdrehende Sesquiterpen, welches Vf. mit *Cadinen*, $C_{15}H_{24}$ (K. 274 bis 275°, D^{20}. 0,918, $[\alpha]_D = -98{,}56°$) bezeichnet. — 2. Das Nelkenöl-Sesquiterpen, vom Vf. *Caryophyllen*, $C_{15}H_{24}$ (K. gegen 260°, D^{15}. 0,9085, $n_D = 1{,}50094$) genannt, besitzt wahrscheinlich nur eine Äthylenbindung. Dasselbe (25 g) giebt bei der Hydratation durch Erwärmen mit Eg. (1000 g), konz. Schwefelsäure (20 g) und W. (40 g) einen *neuen Alkohol* (Caryophyllenhydrat), $C_{15}H_{25}OH$ (K. 287—289°, F. 94—95°, resp. 96°, Nadeln durch Sublimation, hexagonal-rhombisch-hemiëdrische Krystalle aus A.), unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O. Letzterer giebt: a. Das *Chlorid*, $C_{15}H_{25}Cl$ (F. 63°, K. 293—294°, Krystalle aus Lg., A.), mittels PCl_5. — b. Das *Bromid*, $C_{15}H_{25}Br$ (F. 61 bis 62°, rhombische Krystalle aus A.), mittels etwas überschüssigem PBr_3 (Erwärmen). — c. Das *Jodid*, $C_{15}H_{25}J$ (F. 61°, weiße Nadeln oder rhombische Prismen), durch Eintragen des Hydrats $C_{15}H_{26}O$ (15 g) in PJ_3 (bereitet durch Zufügen von 3J zur CS_2-Lsg. von 1 g P). — d. *Ester*, $C_{15}H_{25}O(NO_2)$ (F. 96°, rhombische Prismen, l. in A., Ä., Bzl.), durch Zusatz von rauchender Salpetersäure zu einer übersättigten alkoh. Lsg. des Hydrats. — e. *Kohlenwasserstoff*, $C_{30}H_{50}$ (F. unscharf bei 120—135°, kryst. Wärzchen aus Ä. mittels A.), aus dem Jodid $C_{15}H_{25}J$ mittels Na. — 3. Beim Behandeln des Caryophyllenhydrats mit P_2O_5 wird W. abgespalten, und es resultiert ein neuer, vom Caryophyllen verschiedener KW-stoff *Cloven*, $C_{15}H_{24}$ (K. 261—263°, D^{18}. 0,930, $n_D = -1{,}50066$, Öl. Letzteres hat nur eine Äthylenbindung, wird durch Hydratation nicht wieder in den krystallisierten A. zurückverwandelt und scheint kein krystallisierendes Nitrosochlorid zu bilden. — Caryophyllen wurde im Copaïvaöl durch sein *Nitrosochlorid*, $C_{15}H_{24}NOCl$ (Z. 161—163°, weißes, wl. Pulver), nachgewiesen. — 4. Ein vom Caryophyllen verschiedener, isomerer KW-stoff pflegt das Cadinen zu begleiten. — 5. Ein besonderes Sesquiterpen ist ferner der durch Wasserabspaltung aus dem sogenannten Patschoulicampher (Patschoulialkohol) gewonnene KW-stoff *Patschoulen*, $C_{15}H_{24}$, welcher durch seinen Cederngeruch auf Beziehungen

zum Cedren hinweist. — Zur genaueren Charakterisierung der Sesquiterpene wird Vf. zunächst die Hydrate heranziehen, welche als Alkohole zu diesen KW-stoffen etwa in derselben Beziehung stehen, wie das Terpineol zum Dipenten. (A. **271**. 285 bis 299. 17/9. [28/7.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

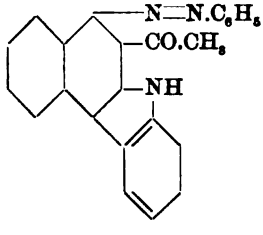
O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (21. Abhandlung.) II. *Über das ätherische Öl der Paracotorinde.* (Mit bearbeitet von **Th. Rheindorff**.) Die Angabe von JOBST und HESSE (1879), dafs das äther. Öl der Paracotorinde ein Gemisch von α-Paracoten, $C_{12}H_{18}$ (K. ca. 160°), β-Paracoten, $C_{11}H_{18}$ (K. 170 bis 172°), α-Paracotol, $C_{15}H_{24}O$ (K. 220—222°), β-Paracotol, $C_{28}H_{40}O_2$ (K. 236°) und γ-Paracotol, $C_{28}H_{40}O_2$ (K. 240—242°), sei, erwiesen sich nach den Unterss. des Vfs. zum mindesten teilweise als irrig. Zur Unters. kam ein als Nebenprodukt bei der Darst. der in der Paracotorinde enthaltenen therapeutisch wertvollen Verbb. in zwei Fraktionen gewonnenes und als „leichtes" und „schweres" bezeichnetes Öl. Beide Fraktionen enthalten zum Teil dieselben Bestandteile. Die Hauptmenge des Öles erwies sich als das in Pflanzen ungemein verbreitete Sesquiterpen, das *Cadinen* $C_{15}H_{24}$ (K. 272°, Fl.), und ferner als *Eugenolmethylester*, $C_6H_3(OCH_3)_2^{3,4}C_3H_5$. In geringer Menge wurde mittels Natriumdisulfit ein Aldehyd (nach Bittermandelöl riechendes Öl) aus den niedrigst sd. Teilen des Öles ausgeschieden, und waren auch die zwischen 160—180° sd. Produkte zu einer Unters. nicht genügend. — Erwähnt sei, dafs in der Paracotorinde schon einige andere zum Methyleugenol in einfacher Beziehung stehende Verbb., z. B. das Hydrocotoïn, $C_6H_2(OCH_3)(OH)(COC_6H_5)$ (CIAMICIAN und SILBER, **91**. I. 454; **92**. I. 751), gefunden wurden. — Das α-Paracotol von JOBST und HESSE ist möglicherweise ein natürlich vorkommendes Hydrat des Cadinens und hätte dann die Formel $C_{15}H_{26}O$. — Die Ausscheidung des Cadinens aus dem Paracotorindenöl geschah mittels HBr in Eisessiglsg. als $C_{15}H_{24}.2HBr$ (K. 121°, Krystalle aus A.) und der weitere Nachweis desselben durch Isolierung des Sesquiterpens und Überführung in das Dichlorhydrat, $C_{15}H_{24}.2HCl$ (F. 118°, Krystalle). — Der Eugenolmethylester wurde nach Entfernung des Cadinenbromhydrats aus der äth. Lsg. des Öls mittels Brom als Tribrommethyleugenol, $C_6H_2Br(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$ (F. 78°, Krystalle aus Ä.), abgeschieden und zu weiterer Identifizierung zu Veratrumsäure (Dimethyldioxybenzoësäure), $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$ (F. 179—180°), oxydiert. Mit salpetriger Säure gab das Methyleugenol das Additionsprod. $C_6H_2(OCH_3)_2C_3H_5.N_2O_3$ (F. ca. 125°, fester, leicht verharzender Körper). (A. **271**. 300—8. 17/9. [28/7.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (21. Abhandlung.) III. *Gewinnung von Terpenen aus Harzen.* (Mit bearbeitet von **Th. Rheindorff**.) Die Harze stehen augenscheinlich nicht selten zu den in denselben Pflanzen vorkommenden Terpenen und den Terpenen nahestehenden Körpern in Beziehung. L. H. FRIEDBERG (New-York) hatte beim trocknen Erhitzen von Copal einen KW-stoff erhalten, welcher nach diesem Forscher möglicherweise Limonen war. Die vorläufigen Verss. ergaben nun Folgendes: 1. Die Dest. von *Copalharz* ergab W. u. ein dickflüssiges, fluoreszierendes Öl, aus welchem mittels Wasserdampf ein leicht bewegliches Öl (22% des Harzes) gewonnen wurde. Dasselbe enthielt ca. 25% *Pinen*, $C_{10}H_{16}$ (K. 163°), ferner reichliche Mengen von *Dipenten* (Fraktion ca. 175°), ferner ein Prod. vom Geruch und sonstigen Eigenschaften des *Isoprens* und einen sauerstoffhaltigen Körper (Fraktion ca. 90°). — 2. *Olibanum* (Weihrauch des Handels) gab bei der trockenen Destillation ca. 7% Öl, welches *Pinen* enthielt. — 3. Weiches *Elemiharz* gab, da es noch von KW-stoffen durchtränkt ist, dieselben KW-stoffe, wie sie das äth. Elemiöl enthält, nämlich *Dipenten* und *Phellandren*. — 4. Hartes *Elemiharz* gab als Destillationsprodukt *Rechtsphellandren* (K. gegen 170°). — 5. Die Destillationsprodukte von *Colophonium* enthielten *Pinen* und *Dipenten*. (A. **271**. 308—11. 17/9. [28/7.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

L. Braun und **R. Ebert**, *Über Disulfhydrate und Dirhodanate des Naphtalins.* Vff. lassen weitere Unterss. (vgl. **91**. I. 410) über die β-Naphtalindisulfonsäure (β—β, 2—6) von Ebert und Merz und die δ-Naphtalindisulfonsäure (α—α, 1—5) von Armstrong folgen. Als Ausgangsmaterial für die Disulfhydrate der Säuren dienten die entsprechenden Dichloride, als Reduktionsmittel Sn und HCl, Zn und HCl, Zn-Staub und Eg. unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Bei der Reduktion des β-Dichlorids beobachtete man neben dem Disulfhydrat einen Körper, F. 270°, der vielleicht ein Naphtalindisulfid der Formel $C_{10}H_4S_2$ repräsentiert. — *β-Naphtalindisulfhydrat*, $C_{10}H_6{<}^{SH(2)}_{SH(6)}$, glänzende, farblose Schüppchen, F. 177—178°. Bildet mit Pb-, Cu-, Pt-Salzen gelbe, mit Ag- und Hg-Salzen weiße Ndd. — *γ-Naphtalindirhodanat* (2—6), durch Einw. von ClCN oder BrCN auf das Pb-Merkaptid. — *Dirhodat*, $C_{10}H_6{<}^{SCN(2)}_{SCN(6)}$, farblose, verfilzte Nadeln, F. 96°. — *δ-Naphtalindisulfhydrat*, $C_{10}H_6{<}^{SH(1)}_{SH(5)}$, silberglänzende Blättchen, F. 103°. — Sulfhydrate von der Formel $C_{10}H_6.OH.SH$ konnten nicht gewonnen werden. — *α-β-Naphtolsulfosäure* (1—2) lieferte kein faßbares Sulfhydrat, ebensowenig wie *β-β-Naphtolsulfosäure* (2—6) und *α-α-Naphtolsulfosäure* (1—4). (B. **25**. 2735—39. 19/9. [15/8.] Zürich. Univ.-Labor.)

Hefelmann.

Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Zur Kenntnis der Indulinbildung.* P. Jacobson und W. Fischer, sowie O. Witt und Chr. Schmidt und endlich E. Täuber haben nachgewiesen, daß bei der Reduktion von Azokörpern eine Wanderung der Anilidogruppe vom N in den Benzolkern stattfinden kann. Vff. beobachteten dieselbe Erscheinung unter dem Einflusse von Eisessig unter Druck. Erhitzt man Benzolazo-α-phenylnaphtylamin mit 80%ig. Essigsäure unter Druck auf 130°, so wird in geringer Menge *Anilidonaphtochinonanil*, in beträchtlicher Menge *Anilidonaphtochinon* gebildet. Aus Benzolazo-α-naphtol entsteht auf ähnliche Weise ein swl. Körper, ferner Anilidonaphtochinon als Hauptprod. u. ein amorpher Körper von unbekannter Zus. Wahrscheinlich bildet sich aus Benzolazo-α-naphtol zunächst durch Umlagerung als Zwischenprod. Anilidonaphtochinonimid, das dann in Anilidonaphtochinon, rubinrote Nadeln, F. 190—191°, übergeht. — Der swl. Körper, braunrote, flimmernde Nadeln von grünem Reflex, ist unl. in A., Ä., Bzl., Lg., swl. in sd. Xylol u. Cumol, ll. in h. Anilin, l. sich in h. verd. KOH mit fuchsinroter Farbe. F. 233° (u. Zers.). Vielleicht liegt ein Acetoanilidobenzolazo-α-naphtol vor. Setzt man zu dem in A. suspendierten Körper konz. H_2SO_4 und kocht auf, so l. er sich mit blauer Farbe. Beim Verd. mit W. scheidet sich ein schmutzig grüner Nd. ab, der durch Extraktion mit Bzl. breite, goldgelbe Nadeln von hohem F. liefert, die unzers. sublimieren, in Alkalien unl. und frei von S. sind. Zus. $C_{24}H_{17}N_3O$ (?). Vielleicht liegt ein Carbazolderivat nebenstehender Konstitution vor. (B. **25**. 2731—34. 19/9. [13/8.] Erlangen und Biebrich.)



Hefelmann.

M. Schöpff, *Über die Einwirkung von Anilin auf die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure.* Vor kurzem (**92**. II. 170) hatte Vf. Akridonderivate durch Einw. von Phenolen auf Acetanthranilsäure dargestellt. Weitere Verss. ergaben, daß die Synthese dieser Verbb. auch durch Einw. eines aromatischen Amins auf Säuren der Salicylsäurereihe und durch Wasserabspaltung des entstehenden o-Amidosäurederivates gelingt:

$$R_1{<}^{OH}_{CO_2H} + RNH_2 = R_1{<}^{NH-R}_{CO_2H} + H_2O;$$

o-Amidosäurederivat

$$R_1{<}^{NH-R}_{CO_2H} = (R_1){<}^{NH}_{CO}{>}(R-H) + H_2O.$$

Akridonderivat.

Am geeignetsten zu dieser Synthese erwies sich die bei 216° schm. β-Naphtolcarbonsäure, die nach v. KOSTANECKI der Salicylsäurereihe angehört. Unter Einw. von Anilin entsteht *β-Anilidonaphtoësäure*, gleichzeitig bilden sich *Oxynaphtoësäureanilid* und *Anilidonaphtoësäureanilid:*

$$C_{10}H_6{<}^{OH}_{CO_2H} + C_6H_5NH_2 = C_{10}H_6{<}^{OH}_{CO.NHC_6H_5} + H_2O;$$

$$C_{10}H_6{<}^{OH}_{CO_2H} + 2C_6H_5NH_2 = C_{10}H_6{<}^{NH-C_6H_5}_{CO.NH.C_6H_5} + 2H_2O.$$

1. *β-Anilidonaphtoësäure (Phenylnaphtylamin-o-carbonsäure)*, $C_{10}H_6{<}^{NH-C_6H_5}_{CO_2H}$, durch 8—10-stünd. Erhitzen von β-Naphtolcarbonsäure vom F. 216° mit überschüssig. Anilin am Rückflußkühler. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 235—237°, sublimierbar. Giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Na-Salz* mit $1^1/_2$ H_2O, rosettenförmig gruppierte Nadeln; liefert mit Metallsalzen meist gefärbte, swl. Ndd. — 2. *β-Anilidonaphtoësäureanilid*, $C_{10}H_6{<}^{NH.C_6H_5}_{CO.NH.C_6H_5}$, grünlichgelbe Tafeln oder Stäbchen aus Eg., F 168 bis 169,5°. Unl. in Na_2CO_3-Lsg., l. in A. Von Säure 1. durch Na_2CO_3 getrennt. — 3. *β-Oxynaphtoësäureanilid*, $C_{10}H_6{<}^{OH}_{CO.NH.C_6H_5}$, perlmutterglänzende Blättchen, F. 243—244°, unl. in A. Von 1. und 2. durch A. getrennt. Entsteht als einziges Reaktionsprod. durch Einw. von Anilin auf β-Naphtolcarbonsäure bei Ggw. von P_2O_5. — Durch Einw. von 60—70° h. konz. H_2SO_4 auf β-Anilidonaphtoësäure entsteht ein *sulfuriertes Phenonaphtakridon*, durch Einw. von $ZnCl_2$ bei 200—220° *Phenonaphtakridon* selbst, kleine Krystallnadeln, l. in A., Chlf., Bzl. etc. mit grüner Fluoreszenz; swl. in konz. HCl, l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. Die Unters. wird fortgesetzt. (B. **25**. 2740—45. 19/9. [13/8.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) HEFELM.

Raoul Varet, *Einwirkung des Piperidins und Pyridins auf die Haloide des Kadmiums.* Vf. beschreibt folgende Verbb., die durch Einw. von Piperidin auf Haloide des Kadmiums bei 25° erhalten wurden: $CdCl_2.2C_5H_{11}N$—$CdBr_2.2C_5H_{11}N$ und $CdJ_2.2C_5H_{11}N$. Bei niederer Temperatur erhält man: $CdBr_2.3C_5H_{11}N$ u. $CdJ_2.3C_5H_{11}N$. Mit Pyridin erhält man bei 25°: $CdCl_2.2C_5H_5N$—$CdBr_2.6C_5H_5N$ u. $CdJ_2.6C_5H_5N$. (Cr. **115**. 464—66. [26/9.*].) SACHSSE.

Leopold Kirchner, *Über die Phenyllutidindicarbonsäure und die Phenyllupetidindicarbonsäure.* Zur Darst. der *Phenyllutidinsäure* diente der von SCHIFF und PULITI kondensierte Hydrophenyllutidindicarbonsäureäthylester, welcher mit N_2O_3 oxydiert wurde zu salpetersaurem Phenyllutidindicarbonsäureester, aus dem durch Verreiben mit Na_2CO_3 der Diäthylester, F. 65°, erhalten wurde. Durch Verseifen desselben mit alkohol. KOH und Zers. des K-Salzes mit HCl wurde die Säure $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOH)_2$, in langen, flachen Nadeln, F. 280° (u. Zers.), rein erhalten. Chlorhydrat, feine, weiße Nädelchen. Au-Salz, kleine gelbe Nadeln, F. 258° (u. Zers.). Hg-Salz, wasserhelle Nadeln, F. >215° (u. Zers.). — Ba-Salz mit $7H_2O$, große, sechsseitige, wasserhelle Tafeln. — Ca-Salz, rhombische Tafeln und Spieße. — NH_4-Salz, seideglänzende Nadeln, F. 288°. — *Dimethylester*, seideglänzende, feine Nädelchen, F. 139—140°. — Au-Salz, gelbe Nadeln, F. 151° (u. Zers.). — *Reduktion der Phenyl-*

lutidindicarbonsäure mit Na und A. nach LADENBURG. Das reduzierte salzsaure Salz liefert eine *Nitrosoverbindung;* kurze, dicke, weiſse Nadeln, F. 190° (u. Zers.); daraus wurde das *salzsaure Salz der Phenyllupetidindicarbonsäure* oder *Hexahydrophenyllutidindicarbonsäure* in kleinen blitzenden Nadeln erhalten; kryst. mit $1H_2O$. Zus.: $C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COOH)_2HCl + H_2O$. Die freie Säure wurde nicht rein erhalten. Au- und Hg-Salz wurden nur als Öle erhalten; Cu-Salz, smaragdgrünes, amorphes, in W. unl. Salz; Ag-Salz, hellgelber, amorpher Nd., F. 220° (u. Zers.). Ba-Salz, sll. in W., glasige Massen, schm. bei 92° im aq. Hg-Salz, gelbe Krystalle, F. 136°. Ein Ester der Säure wurde nicht erhalten, dagegen das *Jodmethylat des Dimethylesters*, Öl, u. das *Chlormethylat*. Pt-Salz des Chlormethylats des Dimethylesters, weiſser, amorpher Nd., F. 185° (u. Zers.). — Au-Salz, hellgelber, amorpher Nd., F. 68°. — Ebenso wurden erhalten das *Jodäthylat* und *Chloräthylat des Diäthylesters*. Au-Salz des Chlormethylats, kleine, harte Würfel, F. 164°. — Pt-Salz, kryst. Warzen, F. 165°. (B. **25**. 2786—91. 19/9. [9/8.] Breslau. Univ.-Lab.) HEFELM.

Theodor Poleck, *Jalapin*. Zur Darst. dieses Glykosids wurden zweifellos echte Stipites Jalapae mit 95%igem A. ausgezogen u. nach Konzentration der Fl. mit W. gefällt. Nach Behandlung mit Tierkohle erhielt man ein fast weiſses, hygroskopisches Harz, dessen F. annähernd bei 150° lag. Die alkohol. Lsg. reagiert schwach sauer. In Ä., Chlf., Bzl. l. sich das Harz klar, wodurch es sich vom Convolvulin unterscheidet. Die Elementaranalyse bestätigte die für das Jalapin schon bekannte Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$ (vergl. **84**. 813). Beim Kochen des Jalapins mit Barytwasser erhält man das jalapinsaure Barium, das bei 100° getrocknet die Formel $C_{17}H_{28}O_9Ba + H_2O$ hat, ebenfalls im Einklange mit älteren Angaben. Bei 105° verliert das Salz 1 Mol. H_2O. Andere Ba-Salze konnten nicht dargestellt werden. Aus dem Ba-Salze wurde das K-Salz und aus diesem das Pb-Salz $C_{17}H_{28}O_9Pb$ dargestellt. Durch H_2S erhält man daraus die freie Säure $C_{17}H_{30}O_9$ als gelblich weiſse M., ll. in W. u. A., wl. in Ä. Die Jalapinsäure ist eine zweibasische Säure, die sich aus Jalapin nach:

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 2H_2O = 2C_{17}H_{30}O_9$$

bildet. Das Jalapin ist das Anhydrid der Jalapinsäure. Bei der Spaltung des Jalapins mit Salzsäure entsteht die *Jalapinolsäure*. Das Jalapinol von SAMELSON (vgl. den oben zitierten Ort) besteht nicht. Die Jalapinolsäure ist geruchlos u. krystallisiert aus A. in weiſsen, büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei 63—64° schm. u. in W. unl., in A. u. Ä. ll. sind. Ihre Formel ist $C_{16}H_{30}O_3$, die vollständig mit der des angeblichen Jalapinols übereinstimmt. Zur Bestätigung dieser Formel dient die des Silbersalzes $C_{16}H_{29}AgO_3$ u. des Bariumsalzes $(C_{16}H_{29}O_3)_2Ba$, sowie des Äthylesters, $C_{16}H_{29}(C_2H_5)O^3$, das zweite Spaltungsprod. des Jalapins durch HCl ist Traubenzucker. Es würde daher die Spaltung des Jalapins durch die Gleichung:

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 5H_2O = C_{16}H_{30}O_3 + 3C_6H_{12}O_6$$

auszudrücken sein u. damit die Entstehung des angeblichen Jalapinols ausgeschlossen werden. Die Gesamtheit der Resultate läſst keinen Zweifel bestehen an der Identität des in den Stipites Jalapae (Ipomoea orizabensis Ledanois), in der Wurzel von Convolvulus Scammonia L. u. höchst wahrscheinlich auch in jener von Ipomoea simulans Hanbury (Tampico Jalape) enthaltenen Glykosids, des Jalapins.

Durch Oxydation des Jalapins mit Salpetersäure entsteht Ipomsäure (mit der Sebacinsäure isomer) Kohlensäure u. Isobuttersäure, dagegen entstand bei der Oxydation des Jalapins durch K-Permanganat keine Ipomsäure, sondern Oxalsäure, Isobuttersäure u. Oxyisobuttersäure. Die Jalapinolsäure zerfällt durch K-Permanganat, wie es scheint, ohne weitere Nebenprodd., in Isobuttersäure, von der ein Teil weiter zu Oxyisobuttersäure oxydiert wird:

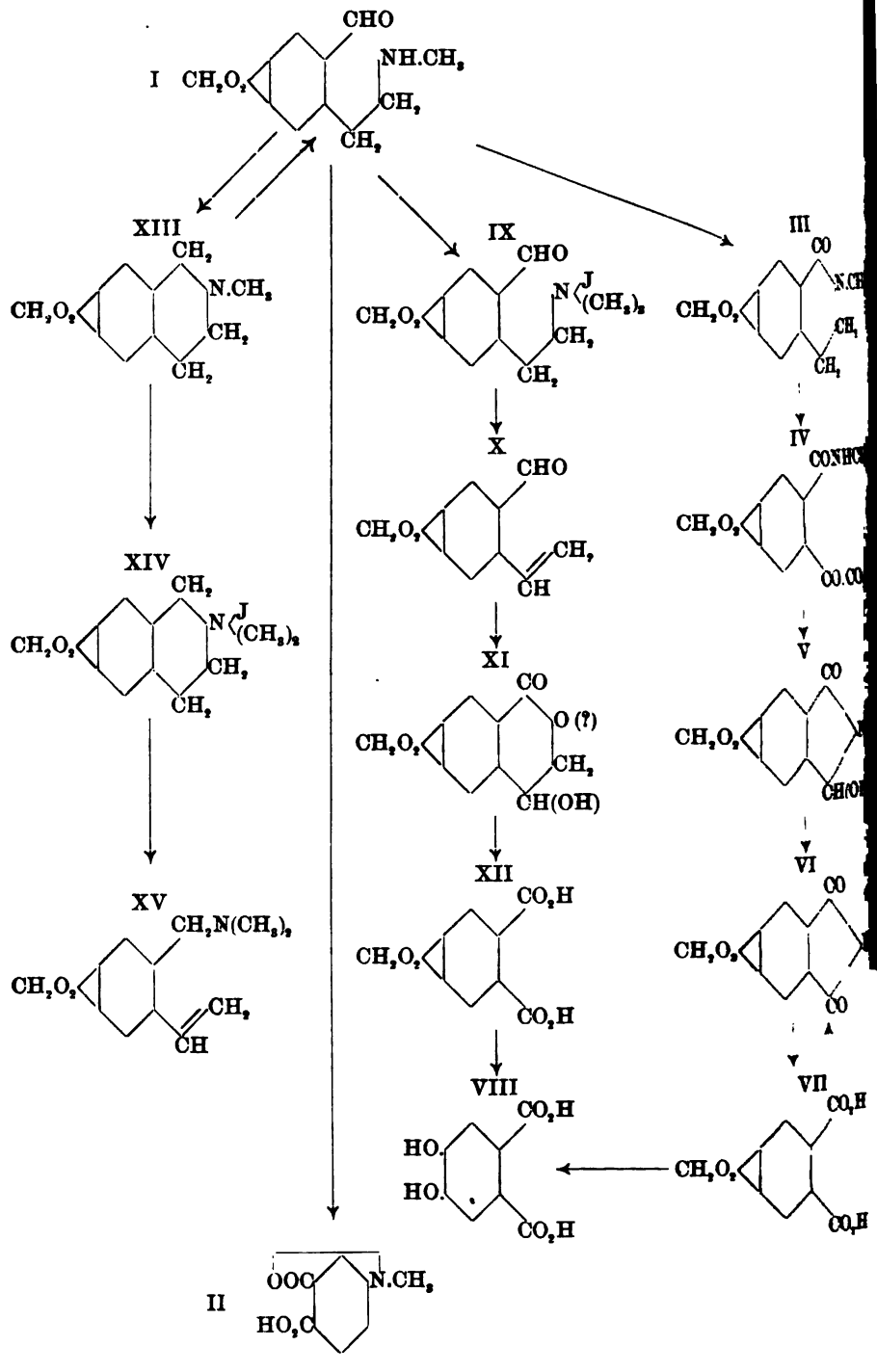
$$C_{16}H_{30}O_6 + 4KMnO_4 = 2C_4H_7O_2K + 2C_4H_7O_2K + 4MnO_2 + H_2O.$$

(Ztschr. des allgemeinen österreichischen Apothekervereins 1892. Nr. 19. 20. 21. 1—14. Sep.) SACHSSE.

A. Hilger, *Zur chemischen Charakteristik der Bestandteile der Kakaobohne.* KNEBEL hatte vor kurzem (**92**. I. 602) in der *Kolanuſs* ein Glykosid aufgefunden, das unter Einw. eines in der Kolanuſs gleichzeitig vorhandenen diastatischen Fermentes, auch durch sd. W. und verd. Säuren, in Caffeïn, Dextrose und das sogen. *Kolarot* zersetzt wird. KIPPENBERGER hat neuerdings die Resultate KNEBEL's bei Wiederholung der Verss. vollauf bestätigt gefunden. Im Verein mit LAZARUS hat Vf. die Kakaobohne nach gleicher Richtung hin untersucht u. gefunden, daſs diese ebenfalls ein *Glykosid* enthält, das durch ein in den Samen enthaltendes diastatisches Ferment sowie durch sd. W. und verd. Säure in der Wärme leicht in Dextrose, Kakaorot und ein Gemenge von Theobromin und Caffeïn gespalten wird. Der rote Farbstoff der rohen gerösteten Handelsware erwies sich als ein Gemenge von Kakaorot u. Glykosid. Die Samen der Kakaofrucht sind frei von Kakaorot u. Theobromin oder Caffeïn. — Zur Darstellung des Glykosides wurden die Bohnen mittels PAe. entfettet, darauf Dextrose u. Theobromin durch k. W. extrahiert u. der Rückstand mit A. behandelt. Beim Verdunsten des A. bleibt das Glykosid zurück, das durch wiederholtes Lösen in stark verd. KOH-Lsg. u. Abscheiden hieraus mit verd. HCl rein u. aschefrei erhalten wird. (ApZ. **7**. 469. [Erlangen.] Erlangen.) HEFELMANN.

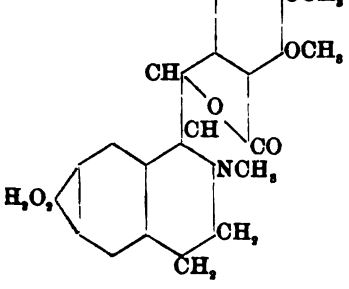
Martin Freund, *Beiträge zur Kenntnis des Hydrastins.* Die in drei Abschnitte geteilte Arbeit des Vfs. behandelt zunächst die Beziehungen des Hydrastins zum Narkotin. In besserer Weise als nach dem PERRINS'schen Verfahren erhält man das *Hydrastin*, $C_{21}H_{21}NO$ (F. 132°, rhombische Krystalle aus A.; $[\alpha]_D = -67{,}8°$ in Chlf.-Lsg.; $[\alpha]_D = +127{,}3°$ in verd. salzsaurer Lsg.), durch Erschöpfen der pulv. Wurzel der Hydrastis Canadensis L. mit Ä. und Verdunsten der äther. Lsg. Ä. nimmt das in der Wurzel noch vorhandene Berberin nicht auf. Die Analogien zwischen dem Hydrastin und dem Narkotin zeigten sich in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure, gegen Alkali u. gegen polarisiertes Licht. So liefern beide Substanzen z. B. bei der Zersetzung mit Salpetersäure Opiansäure und eine Base (Cotarnin aus Narkotin und Hydrastinin aus Hydrastin). *Cotarnin*, $C_{12}H_{15}NO_4$, u. *Hydrastinin*, $C_{11}H_{13}NO_2$, sind sich auſserordentlich ähnlich, u. erwies sich das erstere als methoxyliertes Hydrastinin und ferner das Narkotin als ein in seinem stickstoffhaltigen Komplex methoxyliertes Hydrastin. (Die experimentellen Belege für diesen Abschnitt siehe **87**. 274.) — Der zweite Abschnitt behandelt die Unters. des Hydrastinins (I) u. seiner Derivate, resp. die Aufklärung der Konstitution desselben. Es wurde zunächst eine Aldehydgruppe im Hydrastinin nachgewiesen (**89**. I. 845), dann der Abbau des Hydrastinins sowohl mit Salpetersäure (**89**. I. 845), als auch mit Kaliumpermanganat bewirkt. Die Behandlung mit Salpetersäure führte zu *Apophyllensäure* (II), jene mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zunächst zu *Oxyhydrastinin* (III), $C_{11}H_{11}NO_3$ (**89**. I. 845), dann zu der einbasischen Säure, zur *Hydrastininsäure* (IV), $C_{11}H_9NO_6$ (**89**. II. 763). Letztere liefert beim Erhitzen unter Verlust von CO_2 zwei Verbb. der gleichen Zus. $C_{10}H_9NO_4$ (V), und zwar gelbliche, in absolutem A. lösl. Krystalle (F. 211—212°) und einen in absol. A. unl. Rückstand (F. 280° aus konz. Salzsäure). Beim Kochen mit Salpetersäure geht die Hydrastininsäure in den Körper *Hydrastsäuremethylimid* (VI), $C_{10}H_7NO_4$ (F. 227—228°) über, welcher beim Erhitzen mit Kalilauge unter Abspaltung von Methylamin, $NH_2.CH_3$, das Kaliumsalz der *Hydrastsäure* (VII), $C_9H_8O_6$ (sintert bei 171—172°; F. unter Aufschäumen 173,5—174°; F. beim schnellen Erhitzen 185—187° unter Übergang in das Anhydrid; sechsseitige Säulen, resp. Nadeln; sll. in A.; l. in Ä., Aceton; fast unl. in Chlf., Lg.) giebt. — Derivate der *Hydrastsäure*: 1. *Bariumsalz*, $C_9H_4O_6Ba + 1H_2O$, Blättchen. — 2. *Silbersalz* [illegible] weiſser, in W. fast

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF [illegible]

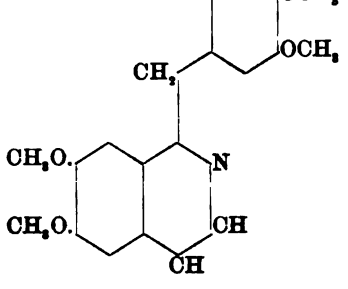

I
XIII
IX
III
XIV
X
IV
XI
V
XV
XII
VI
VIII
VII
II

ml. Nd. — 3. *Kupfersalz*, $C_9H_4O_6Cu$, dunkelgrüne Tafeln u. Prismen; fast unl., aus l. Lsg. — 4. *Saures Kupfersalz*, $(C_9H_5O_6)_2Cu + 6H_2O$, hellblaue Nadeln aus k. Lsg. — 5. *Saures Ammoniumsalz*, $C_9H_5O_6.NH_4$ (sintert bei 209—212°; F. 245—250°, seideglänzende Nadeln aus verd. A.). — 6. *Saures Silbersalz*, $C_9H_5O_6Ag$, mkr. Nadeln, resp. rhombische Tafeln; wl. in h. W. — 7. *Saures Methylaminsalz*, $C_9H_6O_6.NH_3CH_3$ (F. 225—226°, krystallinisch aus h. W.), erhalten aus Hydrastmethylimid mittels starker (33%iger) Kalilauge. — 8. *Dimethylester*, $C_9H_4O_6(CH_3)_2$ (F. 88—89°, weiße Blättchen aus absol. A. mittels W.). — 9. *Monomethylester*, $C_9H_5O_6CH_3$ (F. 136°, aus verd. Methylalkohol), aus dem sauren Silbersalz mittels CH_3J bei 100°. — 10. *Anhydrid*, $C_9H_4O_5$ (F. 175°, Nadeln aus absol. A.), durch Schmelzen der Säure. — 11. *Hydrastimid*, $C_9H_5O_4N$ (F. 275—277°; erweicht bei 270°, weiße, irisierende Tafeln aus h. Eg.), durch Schmelzen des sauren Ammonsalzes der Hydrastsäure. — Durch Behandeln der Hydrastsäure mit PCl_5 und nachheriges Kochen mit W. entsteht die *Normetahemipinsäure* (VIII), $C_9H_8O_6 + 1H_2O$ (sintert gegen 190° unter Übergang in das Anhydrid, F. 248°, resp. 247—248°, rhombische Krystalle; s. ROSSIN, **91**. II. 30), und ist demnach die Hydrastsäure *Normetahemipinmethylenäthersäure*. — Ein weiterer Abbau des Hydrastinins geschah durch Methylierung. Digerieren von Hydrastinin mit Jodmethyl führt zu *Trimethylhydrastylammoniumjodid* (IX), $C_{12}H_{18}NO_3J$ (**89**. II. 764). Letzterer Körper giebt beim Erwärmen mit wss. Kalilauge unter Trimethylaminentwicklung *Hydrastal* (X), $C_{10}H_8O_3$ (F. 78—79°, Krystalle), welches bei der Oxydation mit $KMnO_4$ zunächst den laktonartigen Körper (XI), $C_{10}H_8O_6$ (F. 158°) und dann *Hydrastsäure* (XII = VII) liefert. — Das aus dem Hydrastinin gebildete *Hydrohydrastinin* (XIII) vereinigt sich mit Jodmethyl glatt zu *Hydrohydrastininmethyljodid* (XIV), welches, in die Chlorverb. übergeführt, beim Kochen mit konz. Kalilauge unter Aufspaltung des reduzierten Pyridinringes in *Methylhydrohydrastinin* (XV) übergeht. — Die Hydrastininformel (I) wird durch das Verhalten der Verb. gegen Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid bestätigt. Mittels Benzoylchlorid und Kalilauge entsteht glatt *Benzoylhydrastinin*, $C_{11}H_{12}NO_3(COC_6H_5)$ (F. 98—99°, Krystalle aus verd. A.; *Oxim* desselben schm. bei 146°). Mittels Essigsäureanhydrid resultiert bei Anwendung von 1 Mol. auf 2 Mol. Hydrastinin *Acetylhydrastinin*, $C_{11}H_{12}NO_3(COCH_3)$ (F. 105°, Nadeln aus h. W.), und beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid *Acetylmethylamidohydrastylenessigsäure*, $C_{15}H_{17}NO_6$ (F. 219°, schwach gelbliche Nadeln aus h. Essigsäure). — Mit Phenylsenföl entsteht aus Hydrastinin *Phenylmethylhydrastylthioharnstoff*, $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ (F. 126°, fast weiße Krystalle aus A.).

XVI



XVII

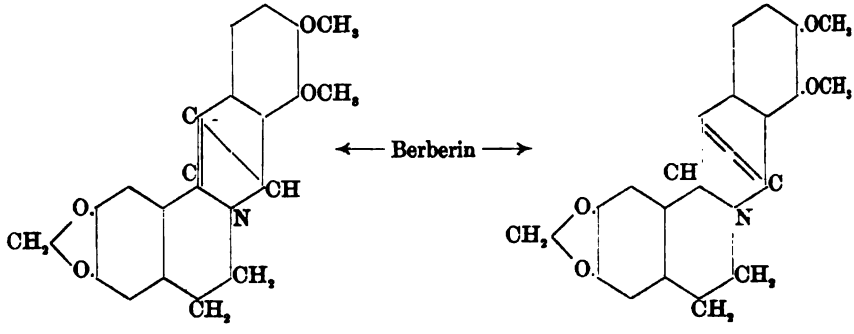


Der dritte Abschnitt der vorliegenden Arbeit behandelt die Untersuchung des Hydrastins und seiner Derivate. Da Hydrastin bei gelinder Oxydation fast quantitativ in Opiansäure u. Hydrastinin zerfällt, so ergiebt sich durch Vereinigung dieser

Komplexe für das *Hydrastin* die Formel XVI, welche die Beziehung desselben zum *Papaverin* (XVII) ausdrückt und überhaupt mit dem Verhalten des Hydrastins im Einklange steht.

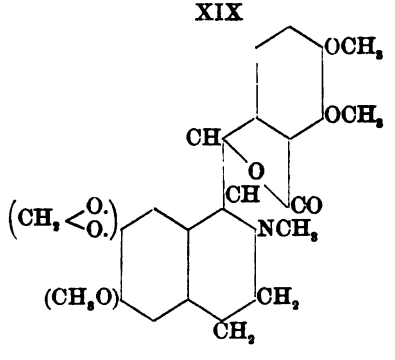
Die Stellung der CH_2O_2-Gruppe im *Berberin* (XVIII) ist nach Aufklärung der Formel der Hydrastsäure ebenfalls bestimmt, dagegen noch nicht im *Narkotin* (XIX).

XVIII



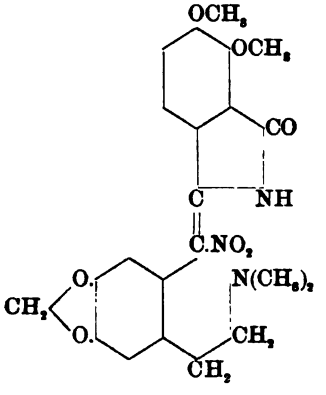
Über Hydrastinalkyljodide, Alkylhydrastine, Alkylhydrastinhydroxyde u. Alkylhydrasteïne (**89**. II. 764; **90**. I. 646; II. 709). Der Nachweis der Ketongruppe in den Alkylhydrasteïnen geschah mittels Hydroxylamin, bezw. Phenylhydrazin unter Herstellung der beiden Körper *Methylhydrasteïnoximanhydrid*, $C_{22}H_{24}N_2O_6$ (F. 158°, silberglänzende, sechsseitige Blättchen aus absol. A.), bezw. *Methylhydrasteïnphenylhydrazonanhydrid*, $C_{28}H_{29}N_3O_5$, F. 175—176°, gelbliche, vierseitige Prismen aus A.), welche einsäurige Basen sind, gut krystallisierende Salze bilden und glatt Jodalkyle addieren. Diese Additionsprodd. werden durch Alkalien unter Abspaltung von KJ, H_2O und $N(CH_3)_3$ in *Hydrastonsäureoximanhydrid*, $C_{20}H_{17}NO_6$ (F. 184—185°, hellgelbe, sechsseitige Säulen aus A.), resp. *Hydrastonsäurephenylhydrazonanhydrid*, $C_{26}H_{22}N_2O_5$ (F. 163—164°, strohgelbe, vierseitige Krystalle aus absol. A.) zersetzt. — Über *Alkylhydrastamide* und *Alkylhydrastimide* (**90**. II. 708. 709). Die Alkylhydrastamide liefern beim Kochen mit Salpetersäure Hemipinimid, resp. dessen Derivate. Beim Behandeln von Methylhydrastamid mit Salpetersäure entstanden neben Hemipinimid noch zwei Zwischenprodukte *Nitromethylhydrastimid* (XX), $C_{22}H_{23}N_3O_7 + C_2H_6O$ (erweicht gegen 85°, schm. bei ca. 95° unter Gasentwicklung, wird dann wieder fest und schm. dann bei 138°; Z. 170°, hellrote, glänzende Krystalle aus A.) u. *Dioxymethylhydrastimid* (XXI), $C_{22}H_{24}N_2O_7$ (F. 151°, gelbe Nadeln aus A.). Beide Zwischenprodukte gehen beim weiteren Erhitzen mit HNO_3 in Hemipinimid über. — Derivate des Nitromethylhydrastimids: 1. *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{23}N_3O_7.HCl$ (F. 202—203°, gelbe Nadeln). — 2. *Nitrat*, $C_{22}H_{23}N_3O_7.HNO_3$ (F. 212°, gelbe Nädelchen aus wss. A.). — 3. *Saures Sulfat*, $C_{22}H_{23}N_3O_7.H_2SO_4$ (F. 250°, goldgelbe Nadeln aus h. A.). — 4. *Neutrales Sulfat*, $(C_{22}H_{23}N_3O_7)_2H_2SO_4$ (F. 195—196°, gelbe mkr. Nadeln aus A.). — 5. *Methyljodidderivat*, $C_{22}H_{23}N_3O_7.CH_3J$ (Z. 250°, orangerote Tafeln aus 90%ig. A.). — Deri-

XIX

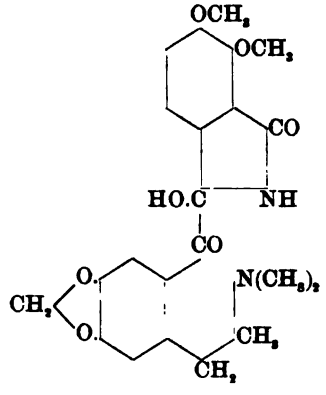


vate des Dioximethylhydrastimids: 1. *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_{22}H_{24}N_2O_7)_2H_2PtCl_6$ (F. 203—205°, orangerote Nadeln aus wss. A.). — 2. *Methyljodidderivat*, $C_{22}H_{24}N_2O_7 \cdot CH_3J$ (F. 190°, wasserhelle Säulen aus W.).

XX



XXI

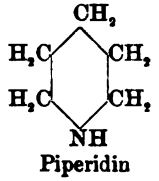


Hinsichtlich der physiologischen Wirkung des Hydrastinins ergab sich, daſs dasselbe ein auſserordentlich prompt wirkendes Heilmittel bei gewissen Arten uteriner Blutungen ist. (A. **271**. 311—408. 17/9. Berlin. Chem. Abteilung d. pharmakol. Inst.) WACHTER.

A. Ladenburg, *Über ein Dimethyldipiperidyl.* Vf. erhielt aus *v*-Methylpiperidin u. Äthylenbromid ein krystallin. Prod., vermutlich eine Mol.-Verb. beider Körper, die beim Erhitzen auf 250° unter Druck HBr abgiebt und bei der nachfolgenden Dest. unter Zusatz von NaOH neben unverändertem v-Methylpiperidin zwischen 240—260° eine neue tertiäre, zweisäurige Base, ein *Dimethyldipiperidyl*, $C_{12}H_{24}N_2$, K. 257° (K. korr. 265°), liefert. Bildet mit W. festes Hydrat, das im Exsikkator alles W. verliert; die Base bildet kein Nitrosamin, aber gut krystall. Salze. — *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{24}N_2.2HCl$, farblose, luftbeständige Krystalle. — *Pt-Salz*, rotgelbe Blättchen, F. 236°. — Au-, Hg-, KJ- u. BiJ_3-Salze, sowie das Pikrat bilden krystall. Ndd. Zur Erkennung der Base eignet sich am besten das Hydrat, das sich aus dem Chlorhydrat beim Stehen mit NaOH abscheidet. — Die Entstehung der Base ist noch nicht völlig aufgeklärt. Beim Erhitzen des salzsauren Dimethyldipiperidyls im HCl-Strom wurde unter Abspaltung von CH_3Cl Piperidinchlorhydrat gebildet. (B. **25**. 2792—94. 19/9. [9/8.] Breslau. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

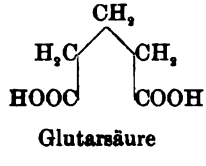
Richard Wolffenstein, *Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd.* Durch Oxydation von Piperidin mit der doppelten Menge H_2O_2 in 3%ig. Lsg., Eindampfen der Lsg., Extraktion mit Chlf. u. Behandeln des rückständigen Sirups mit $Ba(OH)_2$ erhielt Vf. *glutarsaures Ba*, $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$. Aus dem Chlf.-Extrakt konnte durch fraktionierte Dest. *Glutarimid*, $C_5H_7NO_2$, gewonnen werden.

I



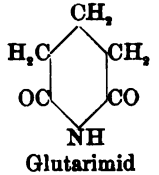
Piperidin

II



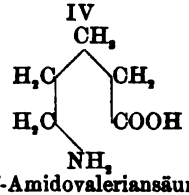
Glutarsäure

III



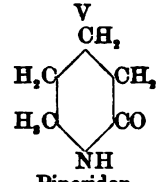
Glutarimid

IV



δ-Amidovaleriansäure

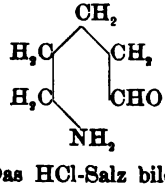
V



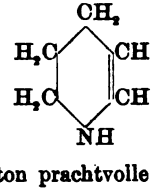
Piperidon.

Diese Rkk. sind analog der Oxydation des Benzoylpiperidins durch $KMnO_4$ zu δ-Amidovaleriansäure, die beim Erhitzen Piperidon liefert (IV u. V). — Glutarimid bewirkt nach HEINZ bei Fröschen zentrale Betäubung mit ausgesprochenem FILEHNE'schem Buckelreflex, späterhin auch Lähmung der motorischen Nervenenden. Aus dem Chlf.-Extrakt wird bei ca. 250° eine sekundäre Base erhalten, die isomer mit dem SCHOTTEN'schen Piperidon ist, u. die Vf. vorläufig als *i-Methylpyrrolidon*, C_5H_9NO, bezeichnen möchte, da sie die Pyrrolreaktion liefert. Die Überführung des Piperidins in ein Pyrrolderivat erscheint möglich, da HAITINGER aus Glutaminsäure Pyrrol erhielt. — Die Glutarsäure erhielt Vf. aus Lg. in blendend weifsen Nadeln. Schon durch einige Tropfen HNO_3 wird die Säure in alkohol. Lsg. esterifiziert. — Als Vf. Piperidin nur mit einer 1 Atom O zuführenden Menge H_2O_2 versetzte und die entstandene noch basische Verb. mit überhitzten Wasserdämpfen übertrieb, gelangte Vf. zu dem ersten Amidosäurealdehyd der Fettreihe, dem *Amidovaleraldehyd* (VI).

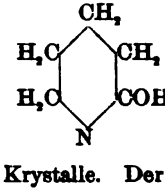
VI



VII



VIII



Das HCl-Salz bildet aus Aceton prachtvolle monokline Krystalle. Der Aldehyd reduziert nicht nur Edelmetalle, sondern auch Cu-Acetat, bildet mit Phenylhydrazin eine in gelblichen Prismen krystall. Verb. etc. Der Aldehyd bildet eine ölige, kryst. erstarrende M. vom F. 39°, ist sehr leicht flüchtig, ll. in allen Lösungsmitteln u. besitzt einen eigentümlichen Geruch. — Mit festem KOH oder für sich erhitzt, kondensiert sich der Aldehyd unter Wasseraustritt zu *Tetrahydropyridin*, analog der Chinolinbildung aus o-Nitrozimmtaldehyd durch nasc. H nach v. BAYER u. DREWSEN und der Umwandlung des Cotarnins in Hydrocotarnin. — Das *Tetrahydropyridin* oder *Piperidein* besitzt die Konstitution VII, da es eine ölige NO-Verb. liefert. Es besitzt keinen konst. K., sondern sd. von 109—160° unter Kondensationserscheinungen. Aus der Fraktion von 111—145° erhielt Vf. das Au-Salz: $C_5H_9N.HCl.AuCl_3$, mkr. Krystalle, F. 141°, und das Pt-Salz: $2(C_5H_9N.HCl)PtCl_4 + C_2H_6O$. — Das Chlorhydrat schm. bei 230°, das Bromhydrat bei 178° unter partieller vorheriger Zers. Beim Eindampfen zeigen beide Salze Spermageruch. — In den höchsten Fraktionen nähern sich die Eigenschaften des Tetrahydropyridins dem LELLMANN'schen Dipiperidein. — Die Analogie der Einw. von H_2O_2 auf Nikotin u. Piperidin ist dem Vf. ein neuer Beweis für die Ggw. des Piperidinringes im Nikotin. — Neben Glutarsäure und Amidovaleraldehyd entsteht bei Einw. von H_2O_2 auf Piperidin in geringer Ausbeute ein dem SCHOTTEN'schen Piperidon nahe verwandtes neutrales, in Säuren ll. Prod., feine Nädelchen, F. 129°, das Vf. *α-Oxypiperidin* nennt (VIII).

Dasselbe Prod. entsteht auch durch Oxydation von salzsaurem Amidovaleraldehyd mit Cu-Acetat unter intermediärer Bildung von Amidovaleriansäure. — Ozon wirkt ähnlich wie H_2O_2 auf Piperidin; Pyridin bildet unter Einw. von H_2O_2 nur Ameisensäure. (B. **25**. 2777—85. 19/9. [8/8.] Breslau. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

A. Pinner, *Über Nikotin.* IV. (III. **92**. I. 819.) I. Die Verss., die Konstitution des Nikotins mittels seines ersten Oxydationsprod. des *Oxynikotins* zu ermitteln, sind vorläufig aufgegeben. Vf. hat sich dann den *Bromderivaten* zugewendet und bespricht zunächst das darüber Bekannte. Thatsächlich festgestellt wurde, daſs Br, und zwar wegen sonst entstehender Schmieren, zweckmäſsig in essigsaurer oder bromwasserstoffsaurer Lsg. ein öliges Additionsprod. bildet, aus dem SO_2 alles Br wieder abspaltet. Bei Anwendung essigsaurer Lsg. beginnt aber bald die eigentliche Rk., es entstehen zwei Verbb., $C_{10}H_8N_2Br_2$ und $C_{10}H_8N_2Br_2O_2$, deren erste ein wl. Perbromid, $C_{10}H_8N_2Br_2.HBr_2$, bildet, das in mehr, bezw. weniger reinem Zustande schon HUBER, bezw. CAHOURS und ETARD kennen. Die zweite Verb. liefert das wl. Bromhydrat, $C_{10}H_8N_2Br_2O_2HBr$, das LAIBLIN unrein erhalten hat. Erhitzt man das Additionsprod. vom Br an Nikotin oder dessen Bromhydrat mit viel W. auf 60°, so entsteht wenig des Bromhydrats und viel Perbromid. Viel u. reines Bromhydrat bildet sich, wenn Nikotin mit je $2^1/_2$ Tln. 20% HBr und Br 10—12 Stdn. auf 100° erhitzt wird. Aus dem Perbromid entsteht, wie schon HUBER fand, leicht die freie Base, sie ist aber nicht Dibromnikotin, sondern *Dibromdehydronikotin*, $C_{10}H_8N_2Br_2$, dessen Pikrat, $C_{10}H_8N_2Br_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe, bei 180° schm. Prismen bildet. Die Base aus dem wl. Bromhydrat (s. o.) bezeichnet Vf. als *Dibromdioxydehydronikotin*, $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$, F. 196° u. Zers.; bei der Oxydation entsteht Nikotinsäure. II. Das Dibromdehydronikotin, bezw. dessen Perbromid, soll nach HUBER beim K. mit starken Basen Nikotin liefern, wahrscheinlich wurde bereits nikotinhaltiges Material verwendet, es entstehen nämlich Methylamin, Oxalsäure und ein noch nicht isolierter, stickstoffhaltiger Körper, voraussichtlich ein Alkin des Pyridins. Hiernach scheint es sehr wahrscheinlich, daſs schon im Nikotin eine Methylgruppe an Stickstoff gebunden ist, dies also kein Dipyridinderivat ist. (B. **25**. 2807—21. 19/9. [13/8.].) WAGNER.

Ed. Hirschsohn, *Über das Vorkommen von Essigsäureester des Borneols im ätherischen Öl von Abies sibirica und Abies pectinata.* Bei der Dest. der genannten Öle erhielt Vf. (**92**. I. 189) Fraktionen, die sich schon in 70%igem A. lösten. Bei 210—220° C. sd. Öl. von Abies sibirica hatte eine D^{20}. von 0,979, die Verseifungszahl war 267,5. Wurde das Öl mit entwässertem Na_2SO_4 geschüttelt und filtriert, so krystallisierte das Filtrat schon bei 13° C. Die Krystalle schm. zwischen 27—28° C. und drehen die Polarisationsebene in alkoh. Lsg. nach links. Nach dem Verseifen mit alkoh. Kalilsg. lieſs sich Borneol (linksdrehend, F. 207°) gewinnen neben Essigsäure, so daſs man im obigen Körper einen Essigester des Linksborneols vor sich hat. Aus der Verseifungszahl des Öles läſst sich der Gehalt des Essigesters im ersteren auf 30% berechnen; das Öl ist das beste Material zur Gewinnung des Borneols. Auch die von SPEHR (**92**. I. 392) aus Fichtennadelöl für ein Terpenhydrat gehaltene Substanz ist Borneolessigester. Der letztere ist ferner noch im Öl von Abies pectinata aufgefunden worden, und es ist anzunehmen, daſs auch das Öl von Pinus canadensis den nämlichen Ester enthält. (PRu. **30**. 593—95. 20/9.) PROSK.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Wessler, *Das Schimmeln tierischer und pflanzlicher Stoffe, besonders des Tabaks.* Da die Rippen der Tabaksblätter sehr viel W. enthalten und daher zur Schimmelbildung Veranlassung geben, so muſs man das Austrocknen der Rippen möglichst beschleunigen, wozu das in Amerika und Holland übliche Schlitzen der Rippen am praktischsten ist. Dasselbe besteht darin, daſs man mit einem scharfen Messerchen die Rippen an ihrem unteren dicken Ende der Länge nach aufschlitzt, so daſs ein an beiden Enden geschlossener Schlitz entsteht, an dem man die Blätter durch eingeschobene Stäbchen aufhängen kann. Als fernere Ursache der Schimmel-

bildung ist zu enges Hängen des Tabaks u. mangelhaftes Lüften der Trockenräume zu bezeichnen. Ist der Tabak beim Abhängen zu feucht, oder befinden sich in den Büscheln, zu welchen der abgehängte Tabak zusammengebunden wird, noch einige dickere, wasserreiche Rippen, so tritt leicht Fäulnis und Schimmel auf. Läfst man andererseits den Tabak zu lange hängen, so wird er brüchig und zeigt ungenügende Fermentationsfähigkeit. Es ist nicht immer möglich, den richtigen Zeitpunkt zu treffen, da man von der Witterung abhängig ist. Bezüglich des in Amerika und im Orient vielfach gebräuchlichen Tabakräucherns sollten auch bei uns Versa. angestellt werden, da hierdurch wahrscheinlich die Schimmelbildung bekämpft werden kann. (Zeitschr. f. die landwirtsch. Vereine des Grofsherzogtums Hessen 1892. 25—27; Bied. **21**. 637—39. September.) SACHSSE.

A. Babes, *Notiz über eine aus Rotzkulturen isolierte Substanz.* Vf. nennt die aus Rotzkulturen isolierte Substanz, welche andere physiologische Wirkungen wie das von HELLMANN und PREUSSE (**92**. I. 674) dargestellte Malleïn besitzt, *Morvin*. Das Filtrat der Bouillonkulturen wurde nach dem Ansäuern auf dem Wasserbade auf 78° C. erhitzt, um das Albumin herauszuschaffen, nach dem Filtrieren mit Ammonium- oder Magnesiumsulfat gesättigt und der Nd. dialysiert. Die dialysierte Fl. wurde durch Chamberlandfilter gesaugt, bei 40° im Vakuumapparat eingeengt, der Rest in A. gegossen und die Fällung in glycerinhaltigem W. gel. Vf. hat ferner Bouillon aus Pferdefleisch (mit Peptonzusatz) zur Anlegung von Rotz-Reinkulturen angewendet und dieselbe dann in eine Ätheralkoholmischung eingetragen, darin $^1/_2$ Stunde belassen, den Nd. abfiltriert und dialysiert. Hierbei wurde noch ein anderes Toxin gefunden, welches später beschrieben werden soll. Die letztere Methode ist der ersteren vorzuziehen, da die Gewinnung des Morvins schnell erfolgt und ein reineres Produkt erzielt wird. Die Substanzen haben eine thermische und toxische Wirkung, wie das Tuberkulin von KOCH, und haben grofse Ähnlichkeit mit den Enzymen. Sie bringen keine lokale Rk. hervor, sondern man beobachtet eine fiebererregende Wirkung, welche schnell je nach der Tierspezies vorübergeht. Sehr starke Dosen in öfterer Wiederholung führen den Tod unter Nephritis und Marasmus herbei. Die Substanzen erzeugen niemals Rotz. Die Wirkung ist stärker bei rotzkranken Tieren, als bei gesunden, die Substanzen scheinen auch eine heilende Wirkung zu entfalten. (Arch. de Méd. expér. et d'Anat. pathol. **4**. 430—37. Bukarest.) PROSK.

Richard Pfeiffer, *Zur bakteriologischen Diagnostik der Cholera.* Vf. fordert die mkr. Unters. der verdächtigen Choleradejektionen in jedem Falle mit gröfster Sorgfalt vorzunehmen. Dieselbe genügt jedoch nicht immer für die Diagnose der Cholera. In nicht völlig zweifelsfreien Fällen ist sie durch das Gelatineplattenverf., dessen Ergebnisse als ausschlaggebend zu betrachten sind, zu ergänzen. Man kann innerhalb 24—36 Stunden die Choleradiagnose auf diese Weise sicher stellen. Das Verf. von SCHOTTELIUS [derselbe vermischt die zu untersuchenden Dejektionen mit der 2—3fachen Menge Nährbouillon, läfst 10—12 Stunden im Brütschranke stehen, wobei die beweglichen Cholerabakterien an die Oberfläche gelangen und dort ein zartes Häutchen bilden, und macht von diesem Häutchen mkr. Präparate] ist in den Fällen sehr zweckmäfsig, wo die Zahl der Kommabacillen in dem frischen Untersuchungsmaterial sehr gering ist; jedoch ist auch dieses Verf. nur als Notbehelf zu bezeichnen, das Plattenverfahren demselben vorzuziehen und dieses als Kontrolle des SCHOTTELIUS'schen stets auszuführen. Die LASER'sche Geruchsprobe, sowie die Indolreaktion sind unbrauchbar. Durch Hinzufügen von Desinfektionsmitteln zu dem zu unters. Material kann die Diagnose völlig vereitelt werden. (DMW. 1892. Nr. 36; Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

Theod. Weyl, *Können Cholera, Typhus und Milzbrand durch Bier übertragen werden?* Es ist nach Vf. wenig wahrscheinlich, dafs die Cholera durch Bier übertragen werden kann, wenn die Kommabacillen längere Zeit mit dem Biere in Be-

rührung gewesen sind. Nach 24stündigem Verweilen darin sind dieselben sicher abgestorben. Aus diesem Grunde sollten Bierseidel in Cholerazeiten nur mit sterilisiertem W. gespült werden. (Diese Forderung hat man auch ohne die von vornherein zu erwarten gewesenen Resultate des Vfs. aufgestellt; D. Ref.) Die saure Rk. des Bieres ist der hauptsächlichste Grund, weshalb die Kommabacillen im Biere schnell absterben. Da aber die letzteren auch im alkal. Biere nach einiger Zeit abgetötet werden, müssen darin einer oder mehrere Cholera tötende Stoffe enthalten sein. Man könnte an die aus dem Hopfen stammenden Stoffe denken, doch fehlt es hierüber an Verss. (DMW. 1892. Nr. 87. Sep. vom. Vf.) PROSKAUER.

B. A. v. Ketel, *Beitrag zur Untersuchung auf Tuberkelbacillen.* Um Tuberkelbacillen auf Gegenständen jeder Art nachzuweisen, wird so verfahren, dafs in einem weitmündigen Fläschchen von etwa 100 ccm Inhalt, 10 ccm W. und 6 ccm Acid. carbol. liquef. gemengt werden; hierzu werden von der zu untersuchenden Fl. 10 bis 15 ccm gefügt u. das mit Kautschukstöpsel geschlossene Fläschchen stark geschüttelt. Bei Milch oder bei sehr dünnflüssigem Sputum werden direkt 15 ccm mit 6 ccm Carbolsäure, ohne weitere Verdünnung, geschüttelt. Ist die Fl. milchartig geworden, so fügt man W. hinzu und schüttelt nochmals. Man läfst dann in einem Spitzglase absitzen, nimmt von dem Sedimente nach 12—14 Stunden mit einer engen Glasröhre eine Probe heraus, die man auf dem Deckglase ausbreitet u. trocknet, spült darauf in Ä. oder Chlf. u. in A. u. färbt dann nach der ZIEHL-NEELSEN'schen Methode. Bemerkenswert ist, dafs die Tuberkelbacillen nach der vorausgegangenen Carbolbehandlung auch beim Erwärmen in wss. Lsg. nach wenigen Minuten sich färben, und dafs diese Färbung dem Auswaschen mit Säuren widersteht. (AH. **15**. 109—25. Amsterdam. Hyg. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

Herrmann Scholl, *Untersuchungen über giftige Eiweifskörper bei Cholera asiatica und einigen Fäulnisprozessen.* Vf. ging von der HÜPPE'sche Ansicht aus, auf „genuinem Eiweifs" unter Innehaltung der Anaërobiose die Choleratoxine zu gewinnen. Er impfte daher Hühnereier mit Cholerabacillen und liefs dieselben unter Luftabschlufs darin sich entwickeln. Er konnte konstatieren, dafs Ptomaine dabei nur spurenweis erzeugt wurden. Um die Toxalbumine zu isolieren, wurden solche Choleraeier mit A. gefällt. Der hierbei entstandene Nd. l. sich nur teilweise in W., und seine wss. Lsg. besafs Tieren gegenüber toxische Eigenschaften. Zur weiteren Reinigung wurde die Lsg. mit Ätheralkohol (1 : 1) gefällt. Ansäuern bei dieser Fällung bewirkt ein Unlöslichwerden des dabei gebildeten Nds. in W., und zugleich war der Körper ungiftig geworden. Auch Temperaturen von 40—50° zerstörten die Substanz. Dieses Verhalten des bei der Anaërobiose gebildeten Toxins der Cholerabakterien ist analog dem Verhalten der anaërob gezüchteten Bakterien selbst, die bei 40—45° während 24 Std. vernichtet werden. Das Toxin gehört seinem chem. Verhalten zu Folge in die Gruppe der Peptone; sein physiologisches Verhalten schliefst seine Zugehörigkeit zur Gruppe der Enzyme aus. Das Choleratoxopepton aus einem einzigen Choleraei genügt, um 10 Meerschweinchen innerhalb 10 Minuten zu töten. Das Toxin ist bedeutend giftiger, wie das von PETRI (**90**. II. 630) hergestellte, und unterscheidet sich auch von diesem durch seine sonstigen Eigenschaften.

Der in W. unl., ursprüngliche Alkoholniederschlag besitzt ebenfalls sehr giftige Eigenschaften, löst sich in 0,5%iger Kalilsg. und in 7%iger NaCl-Lsg., in letzterer nur langsam, auf; dieses Toxin gehört in die Gruppe der Globuline. In gewöhnlicher Peptonbouillon wird weit weniger von dem Toxopepton erzeugt; hierin konnte Vf. auch das Toxopepton PETRI's auffinden. Ersteres bleibt im A., mit dem die Fällung vorgenommen wird, als milchige Trübung suspendiert, letzteres ist in dem dabei entstehenden schmierigen Niederschlag vorhanden. Choleratoxoglobulin konnte Vf. in den Bouillonkulturen nicht nachweisen, und er schliefst daraus, dafs das PETRI'sche

Pepton und dieses Globulin als von dem zufällig gewählten Nährboden abhängige Produkte und nicht als die spezifischen Spaltungsprodukte der Cholerabacillen anzusehen seien. Bei Luftzutritt bilden die Cholerabacillen wieder andere Toxine aus dem Nährmaterial, wie bei der Anaërobiose. Die unter ersterer Bedingung entstehenden Toxine sind weniger giftig, als die unter Anaërobiose erzeugten, halten auch Erhitzen auf 100° aus, ohne ihre Wirkung zu verlieren. Auch diese Körper sind Peptone. Mit Cholerabacillen geimpfte und unter aëroben Zuständen gehaltene Eier zeigen ein Ansteigen der toxischen Wirkung bis zum 5. Tage, von da an nimmt dieselbe wieder ab, woraus Vf. schliefst, dafs eine Zerstörung des Choleratoxopeptons durch den Sauerstoff der Luft statt hat.

Werden Eier mit Fäulnisgemengen geimpft, so können ebenfalls Toxopeptone gebildet werden; dasselbe geschieht beim Faulen des Fleisches. Die Ptomaine Brieger's sind sekundäre Produkte („Laboratoriumsprodukte") u. haben mit den eigentlichen Giftwirkungen nichts zu thun. Wie bei der Cholera asiatica wird es sich auch bei der Cholera nostras um Toxalbumine handeln; es gelang Vf. in einem Falle aus dem Darminhalte eines an Cholera nostras verstorbenen Kindes einen toxischen Eiweifskörper zu extrahieren. (AH. **15**. 172—215. Prag. Hyg. Inst. der Deutschen Univ.)

Proskauer.

F. Nobbe, E. Schmid, L. Hiltner und **E. Hotter**, *Die Verbreitungsfähigkeit der Leguminosenbakterien im Boden.* Die von den Vff. wiederholt gemachten Beobachtungen, dafs die durch Impfung von oben erzeugten Wurzelknöllchen nur in den obersten Schichten zur Entwickelung gelangen, während die tiefer streichenden Wurzeln knöllchenfrei bleiben, kann in zweierlei Ursachen begründet sein: Entweder bedürfen die Bakterien zu ihrer Vermehrung und wirksamen Bethätigung eines gröfseren Sauerstoffgehaltes der Luft, als ihnen in tieferen Bodenschichten dargeboten wird, oder sie werden im Boden überhaupt nur sehr wenig fortbewegt. Ein Vers. mit Markerbsen, bei dem die im sterilisierten, stickstofffreien Boden wachsenden Pflanzen bald durch Infektion tieferer, bald durch Infektion mittlerer Bodenschichten infiziert wurden, ergab, dafs sich die Knöllchenbildung dementsprechend lokalisieren läfst. Den Sitz der Erbsenknöllchen bilden bei einmaliger Impfung in der Regel die Wurzeln 1. und 2. Ordnung, bei später oder mit schwächer wirkendem Material (von anderen Gattungen) erfolgter Impfung finden sich häufig auch Wurzeln 3. Ordnung, bisweilen nur diese, mit Knöllchen besetzt. Es ist eben die junge Wurzel infizierbar, solange sie empfängliche Haare besitzt. Hieraus erklärt sich, weshalb eine verspätete Impfung von oben oft unwirksam bleibt. Das Alter der Pflanze vorausgesetzt, dafs die Wurzeln noch normal sind, ist für die Knöllchenbildung nicht mafsgebend. Das wesentlich Bestimmende für die Verteilung der Knöllchen an den Wurzeln ist die rechtzeitig lokale Anwesenheit wirksamer Bakterien im Boden.

Dieselben Autoren teilen ferner Verss. über die *physiologische Bedeutung der Wurzelknöllchen von Elaeagnus angustifolius* mit. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs auch Elaeagnus durch den Besitz von Knöllchen den freien Stickstoff der Luft für sich verwerten kann. Die Elaeagnusknöllchen werden jedoch durch einen von Bacterium radicicola vollständig abweichenden Organismus erzeugt. Es ist den Vff. bereits gelungen, denselben in Reinkultur zu gewinnen, und sie stellen daher weitere Mitteilungen darüber in Aussicht. (LVSt. **41**. 137—40.) Sachsse.

Siemens, *Zur bakteriologischen Wasseruntersuchung.* Vf. rekapituliert die Arbeiten von Dahmen (**92**. II. 224) und Reinsch (**92**. I. 214), welche beide für das Plattenverf. eine Gelatine von bestimmter Alkalität empfehlen, bezw. Wert auf die bei Brüttemperatur gewachsenen Kolonien legen, weil unter letzteren die pathogenen sich befinden können. Gruber betont mit vollem Rechte, dafs nicht immer die bakteriologische Untersuchung, d. h. bei jeder Art von W. am Platze, und die um-

ständliche Aufsuchung der pathogenen Bakterien bei der allgemeinen Beurteilung eines W. überflüssig sei. Nach Vf. hat die Zählung der Bakterien unzweifelhaft einen ebenso grofsen symptomatischen Wert, wie z. B. bei der chemischen Unters. die Bestimmung von N_2O_5, die ja auch an sich kein Gift ist. Die Keimzahl mufs man zur Beurteilung des Wertes eines W. wissen, sowohl in Bezug auf dessen stattgehabte Filtration und seine allgemeine Zulässigkeit zum Gebrauche, als auf ein möglicher Weise vorhandenes Infektionsvermögen. Wo aber ein W. geradezu infektionsverdächtig ist, wird man auch nach pathogenen Keimen suchen müssen (nach welchen Methoden? D. Ref.). Bei der allgemeinen Wasserunters. wird dies aber nicht nötig sein. Vf. erwähnt noch die Methoden von PARIETTI (**91**. II. 36), sowie von WEYLANDT (**92**. II. 330) zum Erkennen und Nachweis von Typhusbacillen im W. (Aber auch diese Methoden sind, so schön die ihnen zu Grunde liegenden Prinzipien klingen, für die Praxis der Wasseruntersuchung nicht zu verwenden. Der Ref.) Schliefslich schreibt auch Vf. den MIGULA'schen Ausführungen (**92**. II. 54. 304) einen gewissen Wert bei und betont mit Recht, wie notwendig die von FRANK vorgeschriebenen Kautelen bei der Probeentnahme sind. Die für das Wachstumsoptimum erforderliche Alkalinität der Gelatine beträgt nach Vf. 0,15% Natriumcarbonat. (PZtg. **37**. 603. 28/9. Göttingen.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

A. Müntz, *Die Anforderungen des Weinstocks an den Boden.* Nach den Ermittelungen des Vfs. berechnet sich der Bedarf an Nährstoffen in Kilogrammen pro Hektar wie folgt:

	N	P_2O_5	K_2O	CaO	MgO
Wein	0,457	0,639	6,099	0,679	0,042
Gepreſste Trester .	4,374	1,677	2,649	1,944	0,292
Tresterhut	0,432	0,151	0,305	0,218	0,038
Entfernte Kämme .	0,244	0,068	0,351	0,122	0,029
Blätter	32,268	7,206	13,000	80,670	17,074
Reben	10,524	3,686	14,918	20,006	4,562
	48,299	13,427	37,322	103,639	22,037

Die ungemein hohe Zahl für den Kalk der Blätter erklärt sich vielleicht durch etwas Kalk von der Bordeauxbrühe herstammend. Der Weinbau erschöpft demnach den Boden nicht sehr. Der N-Bedarf ist annähernd derselbe, wie von 20 hl Getreide. Phosphorsäure wird etwas weniger und Kali etwas mehr verlangt. Würde in einem richtig geleiteten Betriebe nur der Wein ausgeführt, so betrüge der jährliche Entzug pro Hektar etwa 0,5 kg N, etwas mehr P_2O_5 und 6 kg K_2O. Der gröfste Teil der Mineralstoffe findet sich in den Blättern, und Weinberge düngen heifst daher, ihnen die Mittel zu kräftigem Blattwachstume und dadurch zur Erzeugung der Kohlehydrate gewähren. (Annales agronomiques **18**. 145; Bied. **21**. 615—17. September.) SACHSSE.

E. Schulze, *Stickstoffhaltige Bestandteile der Keimlinge von Vicia sativa.* Vf. macht ausführliche Mitteilungen über das bereits früher (**92**. I. 668) angezeigte Vorkommen von *Guanidin* in gekeimten Wickensamen; aus ungekeimten Wickensamen liefs sich kein Guanidin abscheiden. Um 1 g salpetersaures Guanidin zu erhalten, mufsten ungefähr 3 kg lufttrockner Keimlinge verarbeitet werden, es unterliegt aber keinem Zweifel, dafs das Guanidin nur ganz unvollständig auskrystallisierte. Aufser Guanidin wurde noch *Cholin* und *Betain* in Keimlingen nachgewiesen, die Vf. bereits

früher (B. 15. 140) in ungekeimten Samen gefunden hat. Aus diesen konnte indes weit weniger Cholin gewonnen werden als aus Keimpflanzen. Es ist daraus zu schliefsen, dafs während des Keimungsvorganges das Cholin sich bedeutend vermehrt hat, und dafs diese Zunahme des Cholins mit der während der Keimung stattfindenden Abnahme des Lecithins zusammenhängt. Betain schien sich in den Keimlingen ungefähr in der gleichen Menge vorzufinden, wie in den ungekeimten Samen. Von *Amidosäuren* liefsen sich aus den Wickenkeimlingen *Leucin*, *Amidovaleriansäure* u. *Phenylalanin* darstellen. Allem Anscheine nach wog die Amidovaleriansäure vor, während Leucin und Phenylalanin in geringerer Menge vorhanden war. Die Gesamtausbeute an Amidosäuren betrug pro Kilogramm lufttrockner Keimlinge ungefähr 3 g. (Z. **17**. 193—216. 21/9. Zürich. Agr.-Chem. Lab. des Polytechn.) SACHSSE.

C. de Candolle, *Einfluſs der ultravioletten Strahlen auf die Blütenbildung.* Nach SACHS ist die Ausschaltung der ultravioletten Strahlen aus dem Lichte für die Entw. der Blüten (Versuchspflanze Tropaeolum majus) schädlich. Vf. bestätigt durch seine Verss. (ebenfalls mit Tropaeolum und mit Lobelia) im wesentlichen diese Resultate, wenn er auch die Erklärung von SACHS für diese Thatsache, den Einfluſs der ultravioletten Strahlen auf die Entstehung der blütenbildenden Stoffe, nicht ganz zustimmt. (AGen. **28**. 265—77. 15/9.) SACHSSE.

N. P. Krawkow, *Über die Urquellen von Zucker bei der Zuckerharnruhr.* Beim Diabetes werden die Kohlehydrate von beinahe allen Organen in erheblicher Weise produziert, am wenigsten von der Leber. Als Urquelle des Zuckers dient das Glykogen der Organe, welches infolge der Zellendegeneration auftritt, man kann eine konstante Mengenbeziehung zwischen dem Glykogen und dem Zucker beobachten. Die Verteilung des Glykogens zwischen den Organen des Diabetes weicht stark von der Norm ab. So z. B. kommt das Glykogen in solchen Organen vor, wo es unter normalen Bedingungen nicht enthalten ist (z. B. im Gehirn). Dieses Glykogenvorkommen beim Diabetes darf in keinen Zusammenhang mit den Entzündungsvorgängen gestellt werden, die Diabetes wird ebenso durch das Glykogen, wie durch den Zucker gekennzeichnet. Das Knorpelgewebe der Diabetiker erleidet starke Änderungen in Betreff der Entw. der Kohlehydrate. Die erhöhte Produktion von Zucker ist durch die erhöhte Produktion von Glykogen und durch die stark beschränkte synthetische Kraft des Organismus zu erklären, infolge welcher das auftretende Glykogen nicht mehr benutzt werden kann. Die Theorie der Kohlehydratatrophie der Gewebe erklärt am besten die Erscheinungen beim Diabetes. (Wr. 1890. Nr. 47; Cm. **30**. 738–39. 8/10.) PROSKAUER.

Morat und **Dufourt**, *Der Verbrauch des Zuckers durch die Muskeln. Wahrscheinlicher Ursprung des Muskelglykogens.* Der Zuckerverbrauch der thätigen Muskeln ist bis zum Sechsfachen gröfser befunden worden, als der ruhenden. Selbst in der auf die Thätigkeit folgenden Ruheperiode ist dieser Verbrauch 2—5-mal gröfser, als in der der Arbeit vorausgehenden Ruheperiode; am gröfsten ist derselbe, wenn die Thätigkeit bis zur Ermüdung geführt hat, so dafs die Muskeln dem Nervenreiz nicht gehorchen. Höchstwahrscheinlich hat der grofse Zuckerverbrauch in der auf die Arbeit folgenden Nachperiode die Bedeutung, den durch die vorausgegangene Arbeit verminderten, bezw. erschöpften Glykogenvorrat in den Muskeln wieder herzustellen, so dafs der Muskel wieder zu neuer Arbeitsleistung befähigt ist. (Arch. de Physiol. 1892. 327; Cm. **30**. 740—41. 8/10.) PROSKAUER.

O. Hammarsten, *Über Hämatoporphyrin im Harn.* In vier Fällen fand Vf. im weinrot gefärbten Harn geisteskranker Frauen Hämatophorphyrin, das in ammoniakalischer Lsg. 4, in saurer Lsg. dagegen nur 2 Absorptionsstreifen liefert. Die Isolierung gelang Vf. durch fraktionierte Fällung der Harnfarbstoffe mit Ba-Acetat.

Fügt man zu der ammoniakalischen Lsg. des Hämatoporphyrins $ZnCl_2$, so entsteht ein Spektrum mit zwei charakteristischen breiten Streifen, der eine an der D-Linie, der andere zwischen D und E. In einem Harn fand sich neben einem dem NENCKI-SIEBER'schen nahestehenden Hämatoporphyrin ein roter zum Teil in Hämatoporphyrin überführbarer rotbrauner Farbstoff, ferner Urobilin, sowie endlich ein Chromogen eines Farbstoffes der Urobilingruppe und ein Chromogen, das mit HCl einen rosaroten Farbstoff lieferte. Im zweiten indicanreichen Harn fand sich neben Hämatoporphyrin ein rotbrauner, der Urobilingruppe nicht angehöriger Farbstoff, sowie Urobilin. Im 3. Harn erwies sich das Hämatoporphyrin als identisch mit dem NENCKI'schen, daneben waren vorhanden Urobilin, der normale gelbe Farbstoff und ein rotbrauner im Spektrum indifferenter Farbstoff. Ein Teil des Hämatoprophyrins wurde kryst. erhalten. — In allen vier Fällen war Sulfonal längere Zeit genommen worden. Die Hämatoporphyrinurie trat entweder direkt nach der länger fortgesetzten Sulfonaleinnahme auf oder erst mehrere Tage nach dem Aussetzen des Mittels. Bei andauerndem Aussetzen des Mittels erlangte der Harn wieder vorübergehend normale Farbe, die jedoch bei neuerlicher Verabreichung des Mittels wieder in Weinrot überging. Zwischen Sulfonalgebrauch und Hämatoporphyrinurie scheint demnach ein Zusammenhang zu bestehen. (Skand. Arch. f. Physiol. **3**. 319; Cm. 1892. 691.) HEFELM.

Ernst Heuss, *Die Reaktion des Schweifses.* Die Verss. Vfs. führten zu folgenden Ergebnissen: Der Schweifs des gesunden Menschen reagiert in der Ruhe normaler Weise sauer, bei profuser Sekretion (Pilocarpin, Schwitzbäder) nimmt die Acidität des Schweifses so ab, dafs derselbe neutral oder sogar alkal. werden kann. Stagnierender Schweifs wird durch Zers. alkal. Von der Schweifsreaktion ist zu trennen eine in der Oberhaut des ganzen Körpers eigene und bis in die basale Hornschicht und die Stachelschicht reichende saure Rk., wobei eine absolute Hautacidität (Verschiedenheit der Durchschnittsreaktion nach Alter, Geschlecht etc.) von einer relativen (Differenzen zwischen den einzelnen Körperpartien desselben Individuums) zu unterscheiden ist. Oberhaut und Schweifsreaktion sind bis zu einem gewissen Grade von einander unabhängig, selbst bei alkal. Schweifse kann die Oberhaut bis in die Tiefe saure Rk. zeigen. Der normale Hautschweifs ist das Produkt aus einem weniger sauren, wahrscheinlich schwach alkal. Schweifsdrüsensekret und einem sauren Oberhautsekret. Die Stärke der sauren Rk. des Schweifses hängt von den quantitativen Schwankungen der beiden Schweifskomponenten, speziell des Drüsensekretes ab. (Monatsh. f. prakt. Dermat. **14**. Nr. 9. 10. 12; Cm. 1892. 700—1. Hamburg.) HEFELM.

C. Duncan und **F. Hoppe-Seyler**, *Die Respiration der Fische.* Die Verss. sind speziell mit Rücksicht auf die Tiefseeforschung zu dem Zwecke angestellt, um zu erfahren, wie weit der Sauerstoffgehalt des W. sinken kann, ohne dafs erhebliche Störungen in der Respiration und im sonstigen Verhalten der Tiere beobachtet werden. Zu den Verss. wurden Schleien und Bachforellen benutzt. Vff. teilen ihre Resultate über den Sauerstoffgehalt des W. und das Befinden der darin vorhandenen Fische tabellarisch mit. Die Schleien besitzen wie die Krebse die Fähigkeit, bei sehr niederem O-Gehalte noch lebend zu bleiben, wie es von ihnen auch aus den Beobachtungen über ihr Verhalten unter dem Eise im Winter bekannt ist; sie dauern hier lange aus, während die meisten Fische bald zu Grunde gehen, wenn nicht Löcher im Eise offen gehalten werden. (Z. **17**. 165—81. 21/9. Strafsburg.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

Van der Klip, *Piperazin als Harnsäure lösendes Mittel.* Vf. fand, dafs das Mittel bei weitem nicht die ihm nachgerühmten Eigenschaften besitzt. Dasselbe löst

sowohl Harnsäure, als auch Harnsäuresteine nicht viel besser als Lithiumcarbonat. Bei Kaninchen erzeugten subkutane Einspritzungen von 0,5—1 g des Mittels keine Vergiftungserscheinungen; 4 Stunden später konnte das Piperazin im Harn nachgewiesen werden. Die Verb. besitzt ferner die Eigenschaft, die Abgabe des Sauerstoffs des Oxyhämoglobins zu verhindern, ebenso die Peptonisierung des Eiweifses; schon 0,5%ige Lsgg. heben letztere völlig auf. (Weekbl. van det Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1892. I. Nr. 14; TMon. **6**. 425.) PROSKAUER.

Rudolph, *Vier Fälle von Bilsenkrautvergiftung und ein Fall von Atropinvergiftung.* Vf. schildert die bei solchen Vergiftungen (Selbstmorden) eingetretenen Erscheinungen. Die Hyoscyamin- und Atropinvergiftungen sind sehr ähnliche. Bei ersterer tritt ein Zustand der Erregung auf, was in der Regel geschieht; derselbe ist mit Hallucinationen verbunden, die bei der Atropinexaltation fehlen können. Hyoscyamin bewirkt zuweilen im Gegensatz zu Atropin Schlaf u. in diesem Hyoscyaminschlafe sind die Pupillen eng, wie während des normalen Schlafes. Morphium ist bei beiden Exaltationen ein vorzügliches Therapeuticum, wenn die Dosis nicht zu klein ist. (Ckl. **13**. 833—39. 8/10. Magdeburg.) PROSKAUER.

Gamaleia, *Wirkung der Fermente auf das Diphtheriegift.* Angewandt wurden Maltin, Invertin, Emulsin, Pepsin und Pankreatin. Die beiden ersten liefsen das Diphtherietoxin unverändert, die beiden letzten zersetzten es rasch und spalteten aus ihm eine auch noch giftige, zu chronischer Kachexie der Tiere führende Substanz ab, welche durch A. gefällt, bei der Erhitzung zerstört und wegen ihres sonstigen Verhaltens in die Klasse der Nucleïne gezählt werden mufs. Das eigentliche Diphtheriegift ist ein Nucleoalbumin, und auch mehrere andere Bakteriengifte sollen in diese Kategorie gehören. (Sém. 1892. Nr. 10; Hyg. Rundsch. **2**. 712.) PROSKAUER.

Heinrich Embden, *Alkaptonurie.* WOLKOW und BAUMANN haben kürzlich (**91**. I. 981) über einen Fall von Alkaptonurie an einem 70jährigen Mann berichtet, bei dem diese Erscheinung schon von Kindheit an, ohne irgend welche krankhaften Begleiterscheinungen vorhanden war. Eigentümlicherweise ist auch, wie Vf. mitteilt, bei der 60jährigen Schwester dieses Mannes derselbe Zustand von Kindheit an vorhanden, ebenfalls ohne sonstige krankhafte Erscheinungen hervorgerufen zu haben. Vf. konnte aus dem Harne dieser Frau die schon von WOLKOW und BAUMANN gefundene *Homogentisinsäure* ebenfalls darstellen, woraus sich die Identität des bei dieser Frau auftretenden Alkaptons mit dem bei ihren Bruder vorhandenen ergiebt. Mit dem weiter geführten Nachweise, dafs auch bei der Frau die Homogentisinsäureausscheidung durch Zufuhr von Tyrosin enorm gesteigert wurde, war der Nachweis der völligen Identität der bei den beiden Geschwistern bestehenden Anomalie geliefert. Soweit sich untersuchen liefs, steht das Geschwisterpaar in seiner Familie u. seiner Umgebung mit den beschriebenen Erscheinungen völlig isoliert da. (Z. **17**. 182—92. 21/9. Freiburg i. B. Lab. v. BAUMANN.) SACHSSE.

Uschinsky, *Die Schwefelwasserstoffvergiftung.* Die Unterss. von POHL (**87**. 277) und von LEHMANN (**92**. I. 99) haben die alte Anschauung, dafs der Tod bei H_2S-Vergiftung durch Erstickung eintrete, als irrig nachgewiesen. Nach POHL wird erst Na-Sulfid gebildet, das den Tod durch Nervenzentrenlähmung im Gehirn u. Rückenmark verursacht, nach LEHMANN ist der Tod aufserdem noch auf Blutveränderung und auf Lungenödem zurückzuführen. Die Zeit, in der nach Zusatz von H_2S zum Blute der Streifen von Schwefelmethämoglobin im Rot neben C erscheint, ist von der Menge des zugesetzten H_2S abhängig. Einmal gebildet, ist diese Verb. beständig und kann sogar der Fäulnis widerstehen. Sie wird nur im O-haltigen Blute und nur von einem Teile des Hämoglobins gebildet, während ein anderer Teil sehr schöne Oxyhämoglobinstreifen zeigt und leicht reduziert wird. Wenn man gröfsere Mengen

von H_2S zusetzt, so zerlegt sich das Hämoglobin, und man bekommt nur undeutliche Streifen im Spektrum. Die Tierverss. wurden an Fröschen und Kaninchen angestellt. Die Frösche mufsten in einer H_2S-haltigen Atmosphäre atmen, den Kaninchen wurde H_2S-haltiges W. von bekanntem Gehalt in das Rektum, unter die Haut, in die Bauchhöhle u. in das Blut injiziert, wobei die Vergiftungserscheinungen schon nach einer Minute erschienen. Es besteht ein Unterschied zwischen arteriellem und venösem Blute, den schon Cl. Bernard gesehen hat, und zwar wirkt Einspritzung in arterielles Blut schneller als in venöses. Dieser Umstand scheint dafür zu sprechen, dafs der Tod gerade durch Lähmung des Zentralnervensystems eintritt. Ein sehr geringer Teil des H_2S wird wieder durch die Lungen ausgeatmet. Das Lungenödem kann nach Verss. des Vfs. nicht als Todesursache gelten. Schwefelwasserstoff übt seine giftigen Wirkungen aus, ehe das Schwefelmethämoglobin sich bildet, indem er im Blutserum als solcher oder als Na-Sulfid gelöst ist. Die Blutveränderungen treten erst nach dem Tode ein, und es wird nur ein geringster Teil des Blutes verändert. Dieser Umstand ist ein weiterer Beweis dafür, dafs die Blutveränderungen nicht die Todesursache sein können.

Durch die Verss. des Vfs. wird vollkommen bewiesen, dafs die Giftigkeit des H_2S nicht auf der Bildung von Schwefelmethämoglobin beruhen kann, weil man vom Blute, das Schwefelmethämoglobin hält, aber frei von Na_2S und H_2S ist, grofse Mengen Tieren ohne Schaden injizieren kann. Die von Schulz angegebene Bildung von H_2S aus Sulfonal durch absterbende Gewebe hat Vf. nicht bestätigen können. (Z. **17**. 220—28. 21/9. Freiburg. in B. Lab. v. Baumann.) Sachsse.

R. Geigel und **L. Abend**, *Die Salzsäuresekretion bei Dyspepsia nervosa.* Um das Sekretionsvermögen des Magens beurteilen zu können, mufs man bei der früheren von den Vff. aufgestellten Forderung bleiben, die absolute und prozentuale Menge der Salzsäure im Magensafte zu bestimmen. Das Verf., welches zu empfehlen ist, ist die Braun'sche Einäscherungsprobe; der Entnahme des Magensaftes geht das Ewald'sche Probefrühstück voraus. Dasselbe zeigt nach einer Stunde nur Salzsäurereaktion und giebt keine andere Säurereaktion, wenn die Uffelmann'sche Milchsäureprobe durch den filtrierten Magensaft entfärbt wird oder noch etwas Amethystschimmer zeigt. Der jedesmal filtrierte und mit Normallauge austitrierte u. filtriert eingeäscherte Magensaft gab dann stets die nämliche prozentuale Salzsäuremenge. Für die Praxis genügt es, den unfiltrierten, aber von gröberen Bröckchen freien Magensaft mit $^1/_{10}$N.-Natronlauge zu titrieren. Für die Ausführung der Milchsäure- und Biuretprobe empfiehlt es sich, den Mageninhalt zu filtrieren, indem sonst die Farbenreaktion sehr undeutlich ausfällt.

Vff. teilen in Tabellen die Analysen des Magensaftes von 62 an nervöser Dyspepsie leidenden Kranken mit; 0,37 g freie Salzsäure ist als Mittel des Wertes gefunden worden, der der unteren Grenze der von Vff. als normal angesehenen sehr nahe kommt. Im Durchschnitt war der Magensaft prozentual übersauer, während die absolute Salzsäuremenge eher als klein angesehen werden darf. Der Magensaft ist mithin bei Dyspepsia nervosa entschieden zu konzentriert, während von einer übermäfsigen Salzsäureproduktion nicht die Rede sein kann. (VAr. **130**. 1—28. Würzburg. Med. Klin.) Proskauer.

M. Beck, *Über einen durch Streptokokken hervorgerufenen „choleraverdächtigen" Fall.* Dieser Fall thut dar, wie wichtig der Nachweis von Choleravibrionen für die Diagnose der Cholera asiatica ist. In dem Fall, welcher wie Cholera verlief, fanden sich sowohl im Blute, als auch in den Organen verhältnismäfsig dicke und lange Streptokokken, die identisch waren mit den aus den Fäzes gezüchteten. Die Streptokokken waren für Mäuse pathogen. Die Unters. des Darm- und Mageninhaltes auf Arsen — bekanntlich verlaufen Arsenvergiftungen häufig auch unter dem Bilde der

Cholera —, welche Unterzeichneter ausführte, fiel negativ aus. (DMW. 1892. Nr. 40. Sep. Abdr. v. Vf.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alfred v. Bibra, *Über die Verunreinigung der Zimmerluft durch salpetrige Säure (Untersalpetersäure) als Produkt der künstlichen Beleuchtung.* Nach einer Aufzählung der Angaben, welche sich in der chemischen Litteratur über die Entstehung der N-Oxydationsprodukte bei der Verbrennung finden, geht Vf. zu seinen eigenen Verss. über, die feststellen sollten, welche Mengen salpetriger Säure der Luft eines Zimmers durch die Gasbeleuchtung mitgeteilt werden, da gerade diese Art der Beleuchtung in kleineren Räumen die Luft bald drückend macht und leicht das Gefühl der Unbehaglichkeit u. selbst Kopfschmerzen erzeugt. Die Luft eines Raumes, in dem 10 Gasflammen brannten, wurde mit Hilfe eines Aspirators teils durch 20 ccm einer 0,5%ig. Na_2CO_3-Lsg., teils durch 20 ccm einer 0,5%ig. Natronlauge gesaugt. Die absorbierte salpetrige Säure wurde mit 1 ccm des GRIESS'schen Reagens (300 ccm verd. Essigsäure, 0,5 Sulfanilsäure und 0,1 Naphtylamin) versetzt und kolorimetrisch bestimmt. Hierbei muſs man mit starken Verdd. arbeiten, weil bei einem Nitritgehalte von 1 : 200 000 der gebildete Azofarbstoff sich bereits ausscheidet und dann ein kolorimetr. Vergleich nicht mehr möglich ist. Unter Berücksichtigung der Ventilationsgröſse, dem der Versuchsraum unterworfen war, wurde die Menge der entwickelten salpetrigen Säure berechnet. Dieselbe betrug pro 1 l Gas 0,068—0,245 mg. Höchstwahrscheinlich müssen die Zahlen für N_2O_3 mindestens verdoppelt werden, wenn man von der Gesamtmenge der N-Oxydationsprodukte, vor allem des NO_2, die sich bei der Verbrennung bilden, eine Vorstellung haben will. Man kann auf Grund der vorhandenen Litteratur über die Einw. der Nitrite und Untersalpetersäure auf den Organismus wohl annehmen, daſs die bei der Gasbeleuchtung entwickelten Mengen dieser Verbb., besonders wenn sie sich oft wiederholen, nicht spurlos am Organismus vorübergehen. Vf. glaubt vielmehr, daſs die Alterierung der Lungenschleimhaut selbst durch die geringen Mengen der salpetrigen Säure, wie sie in den Verbrennungsprodukten der Leuchtstoffe sich finden, mit ein Glied in der Kette der prädisponierenden Momente für die Ansiedelung von Mikroorganismen bildet. (AH. 15. 216—39.) PROSKAUER.

Alexander Bulowsky, *Über die schädlichen Bestandteile derjenigen Gummisachen, mit denen Kinder verschiedenen Alters in Berührung kommen.* Auf Grund der Unters. verschiedener Gummisachen giebt Vf. als Prüfungsverfahren derselben folgendes an: Alle Gummisachen, mit denen die Kinder in Berührung kommen, sind unschädlich: 1. wenn sie im W. schwimmen, 2. wenn sie elastisch sind, 3. wenn sie von weicher Konsistenz sind. Je gröſser D. der Gummiwaren, desto bedeutender ist auch ihr Aschengehalt, d. h. desto gröſser ist der Gehalt an mineralischen Bestandteilen, und folglich desto geringwertiger ist die betreffende Ware. Schwarze Warzen- und Saughütchen sind unschädlich. Schwarze Puppen, wenn sie in der M. schwarz gefärbt sind, sind schädlich, da sie Bleioxyd enthalten; man kann sie von den unschädlichen schwarzen Gummisachen dadurch unterscheiden, daſs sie im W. untersinken. Rote und rotbraune Puppen und Gummispielzeuge, die in der Masse rot oder rotbraun gefärbt sind, sind unschädlich, da sie Fünffach-Schwefelantimon enthalten. Alle grauen Gummisachen, besonders solche, welche die Kinder oft in den Mund nehmen, um daran zu saugen, wie z. B. graue Saughütchen, sind relativ schädlich, da sie Zinkoxyd enthalten. Unter den Farben, mit denen die Gummisachen oberflächlich gefärbt sind, befinden sich auch giftige, z. B. Blei- u. Zinkweiſs, grüner Zinnober und Chromgelb. Die Abhandlung enthält Verss. über die Schädlichkeit der

bei der Fabrikation von Gummisachen gebrauchten Materialien, sowie deren Löslichkeit im Speichel, in der Milch u. dgl. Fll. (AH. 15. 125—40. Moskau. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

Pfuhl, *Die Desinfektion der Choleraausleerungen mit Kalkmilch.* In der vom Preufs. Kultusministerium veröffentlichten Anweisung zur Ausführung der Desinfektion bei Cholera (Reichsanz. 1892. Nr. 176) wird Kalkmilch an erster Stelle empfohlen. Nach den Mitteilungen von PEKELHARING soll EYKMANN die Kalkmilch als ein sehr schlechtes Desinfektionsmittel für frische Abgänge von Cholerakranken erkannt haben. Nach EYKMANN gelten die Resultate, die man in Europa mit Kalkmilch bekommen hat, nur für künstlich kultivierte Kommabacillen, dagegen nicht für die aus dem menschlichen Körper entleerten. Vf. hat deshalb nochmals Verss. mit Choleradejektionen angestellt; die obigen Bedenken sind hinfällig, wenn man die Kalkmilch mit den Darmausleerungen einfach mischt, wie es auch die Ministerialverordnung vorschreibt. Ein Mifserfolg tritt nur dann ein, wenn die Mischung gar nicht oder ganz ungenügend vorgenommen wird. Bei sorgfältiger Mischung der Kalkmilch mit dem gleichen Volum Cholerafäzes kann man schon in $1^1/_2$ Min. die Bakterien völlig vernichten. (DMW. 1892. Nr. 39. Sep. Abdr. v. Vf.) PROSKAUER.

W. P. Mason und **S. K. Hine**, *Notiz über die direkte Oxydation organischer Substanz im Wasser.* Über die Einw. der Lüftung von Abwässern auf die Verminderung der organischen Substanz liegen abweichende Angaben vor. Um zur Entscheidung dieser Frage beizutragen, befestigte der Vf. geschlossene Glasgefäfse von 4000 ccm Inhalt, in denen sich 1500 ccm eines Gemisches von reinem W. mit Abwasser befanden, mit der Treibstange einer Dampfmaschine, so dafs die Fl. mehrere Stunden in heftiger Bewegung war. Das W. wurde vor und nach dem Schütteln untersucht. In 24 Versuchen ergab sich eine Vermehrung des freien NH_3 durch das Schütteln, bald eine geringe Vermehrung, bald eine geringe Verminderung des Albuminoid-NH_3 und der organischen Substanz (gemessen durch den Sauerstoffverbrauch) u. nur ein geringer Einfluſs auf den Gehalt an Nitriten u. Nitraten. (JAm. 14. 233—38. September.) BODLÄNDER.

Sior, *Eine Untersuchung über den Bakteriengehalt der Milch bei Anwendung einiger in der Kinderernährung zur Verwendung kommenden Sterilisationsverfahren.* Der Keimgehalt der einfach aufgekochten Milch unterscheidet sich nicht wesentlich von der in Milchkochern $^1/_2$ Stde. lang gekochten Milch. Sehr starke Schwankungen waren aber vorhanden, wenn die Milch in vorher nur sauber gespülte, nicht sterilisierte Milchflaschen umgeschüttet wurde. Es empfiehlt sich daher, die Milch in den Milchkochern selbst aufzubewahren und nicht in andere Gefäfse umzufüllen. (Jahrb. Kinderheilk. 34. 1; TMon. 6. 425.) PROSKAUER.

R. Fischl, *Zur Frage der Milchsterilisation zum Zwecke der Säuglingsnahrung.* Vf. beschreibt die verschiedenen Arten der Milchkocher, Flaschen- u. Zapfapparate. Die künstliche Ernährung, auch wenn dieselbe noch so sorgfältig ausgeführt wird, gestattet keine ungestörte Entw. des Kindes. Als besten Sterilisierungsapparat empfiehlt Vf. den SOXHLET'schen. (Prager Med. W. 1892. Nr. 9—10; TMon. 6. 425.) PROSKAUER.

Ohlsen, *Die Zusammensetzung und der diätetische Wert der Schlempenmilch.* Die Schlempenmilch galt bisher für minderwertig u. speziell für die Kinderernährung für ungeeignet. So z. B. soll dieselbe zur raschen Säuerung neigen u. auch hinsichtlich ihrer chem. Zus. von der Milch anderer Fütterung nicht unwesentlich abweichen. Vf. untersuchte mehrere Proben solcher Schlempenmilch und fand dieselbe weder von sauerer Rk., noch auch zu rascherer Säuerung geneigt. Nur der Fettgehalt blieb stets, der Kalk- u. Salzgehalt meist hinter demjenigen anderer Kuhmilch zurück; dasselbe gilt von der Trockensubstanz. Von grofsem Einfluſs zeigte sich das neben

der Schlempe gefütterte Futtermittel. Die schlechteste Milch lieferten die Kühe, die neben Schlempe nur Biertreber und wenig Heu erhielten, die Milch besserte sich bei Zufütterung von Heu, Schrot, Kleie etc., und zwar stets im Verhältnis zu dieser Beifütterung. Daher dürfte ein passendes Beifutter neben Schlempe zur Gewinnung von Kindermilch zu empfehlen sein. (Jahrb. Kinderheilk. **34**. 1; TMon. **6**. 426.) PROSK.

Romeo Gundriser, *Über ein Kaffeesurrogat aus den Samen der blauen Lupine (Lupinus angustifolius L.) bereitet.* Die Samen von Lupinus angustifol. werden in Rufsland vielfach im unentbitterten Zustande geröstet und als Kaffeesurrogat in den Handel gebracht. Die Zus. des Röstprod. ist folgende: 5,96% W., 23,61% Cellulose, 7,55% Zucker, 6,00% fettes Öl, 0,33% Cholesterin, 21,88% Eiweifs, 0,18% Lupanin, 3,22% Asche, 40,14% in W. l. Stoffe, D. des wss. Extrakts 1,0086. Lupanin wurde daraus durch Mazerieren mit 85%igem A. und Ausschütteln des alkoh. Extrakts mit PAe. gewonnen. Es resultierte ein honigartiges Prod. von bitterem Geschmack und alkal. Rk., das mit HCl und HJ schön kryst. Salze lieferte, die mit den von HAGEN beschriebenen Lupininsalzen identisch waren. 0,1 g des jodwasserstoffsauren Lupinins bewirkten bei subkutaner Einführung in Kaninchen nach 3—4 Minuten den Tod; 0,0954 bewirkten den Tod in 20 Minuten, dem eine Paralyse der Extremitäten voranging. 0,0477 g vertrug das Kaninchen ohne Störung, abgesehen von einer Trägheit, die nach 20 Minuten wich. Vf. hält auf Grund seiner Verss. fragliches Kaffeesurrogat, das einen sehr unangenehmen Geschmack besitzt und Kopfschmerzen verursacht, nicht für unschädlich. (ZNH. **6**. 373—74. St. Petersburg.) HEFELMANN.

Soxhlet, *Die Anforderungen der Gesundheitspflege an die Beschaffenheit der Milch.* Die Hauptresultate seiner Erörterungen fafst Vf. folgendermafsen zusammen: Abgesehen von den wenigen Fällen, in denen ein schlechter Geschmack der Milch aus dem Futter direkt abzuleiten ist, oder Giftstoffe aus dem Futter in die Milch gelangen, besteht nur ein indirekter Einfluſs des Futters auf die Gedeihlichkeit der Milch. Bei völliger Ausschliefsung jeglicher Verunreinigungen durch Futter- oder Kotteile würde der in der Praxis thatsächlich sich geltend machende Einfluſs überhaupt nicht zu bemerken sein. Es kommt in erster Linie auf die reinliche Gewinnung der Milch an; eine unreinlich gewonnene Milch bei Heufütterung kann weniger gedeihlich sein, als eine reinlich gewonnene Milch bei Schlempefütterung. Die prinzipielle Bevorzugung der sog. Trockenfütterung und die prinzipielle Ausschliefsung gewerblicher Abfälle oder Handelsfuttermittel hat keine Berechtigung. An die Stelle der jetzt üblichen, weitgehenden Beschränkung in der Auswahl der Futtermittel zum Nachteile einer billigen Produktion, an die Stelle der Stallkontrolle, kurz an die Stelle der Kontrolle des Produzenten soll die Kontrolle des Prod. treten, nämlich die Prüfung der Milch auf ihren Nährgehalt und ihre Gedeihlichkeit. (Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege. **24**.; BIED. **21**. 617—51. Sept.) SACHSSE.

N. J. Fjord u. **H. P. Lunde**, *Die Haltbarkeit der Milch und deren Vermehrung durch das Pasteurisieren.* Die Haltbarkeit der Magermilch wird nur wenig vergröfsert durch das Pasteurisieren, wenn nicht dieser Operation eine Abkühlung folgt. Es ist besonders schädlich für die Haltbarkeit der pasteurisierten Milch, wenn sie längere Zeit Temperaturen zwischen 50 und 30° ausgesetzt bleibt. Das Pasteurisieren der Magermilch bei 70—75° u. nachfolgendes Kühlen auf 25° oder noch niedrigere Temperaturen vermehrt die Haltbarkeit ganz bedeutend. (2. Beretning fra den Kgl. Veterin-Landbohöjskoles Labor. for landökonomiske Forsög. 1884. 29—63. und 1891. 120 bis 144; BIED. **21**. 621—28. Sept.) SACHSSE.

Amthor, *Fälschungen in Deutschland.* (Jahresber. d. Lab. d. k. Pol.-Dir. in Strafsburg.) *Milch* war bis zu 75% mit W. gestreckt. Ein Milchregulativ, das einen Mindestgehalt an Fett vorschriebe, giebt es in Strafsburg nicht. Der mittlere Fett-

gehalt reiner Vollmilch betrug 3,484%. — *Butter* war zuweilen verdorben oder mit fremden Fetten verfälscht, *Rahm* zu arm an Butterfett. — *Spirituosen.* Eine zu A.-reiche Probe wurde beanstandet. — *Marmelade* enthielt Zusätze von Mehl oder Salicylsäure. — *Konserven* von grünen Erbsen und Bohnen enthielten bis 129 mg Cu pro Kilogramm. — *Himbeersaft* war mit fremden Farbstoffen (Orseïlle, Karmin, Fuchsin), Weinsäure, Glykose, W. und Essenzen verfälscht oder lediglich Kunstprod. — *Gewürzpulver* waren frei von fremden Beimengungen, während ehedem stets Fälschungen beobachtet wurden. — *Mehl* enthielt in zwei Fällen ziemlich viel K_2CO_3. — *Olivenöl* zeigte Zusätze von Baumwollsamen-, Sesam- u. Mohnöl. — *Schweinefett* deutschen Ursprungs war mit Talg vermischt, solches amerikan. Provenienz lediglich ein künstl. Gemenge aus Baumwollsamenöl u. Rindsstearin. — Bei *Wein* wurden beobachtet: Sprittung, Streckung durch W., Zusatz von Kartoffelzucker, ferner von NaCl u. Glycerin u. endlich zu hoher Säuregehalt; auch ein Kunstwein gelangte zur Unters. — *Wurst* enthielt Mehl. — *Bierdruckapparate* waren wegen schlechten Zustandes zu beanstanden. — In *Kautschukschläuchen* zur Leitung von Bier, Wein und Essig fand man Pb. — *Irdene Gefäfse* enthielten Pb-haltige Glasuren. — *Farbkästen* enthielten Pb_3O_4, $PbCrO_4$, Cu-Verbb., As_2O_3, Gummi-Gutti. — Die *Haarfärbemittel:* Melrose, Allen's Hair Restorer, The Royal Windsor waren reich an Pb. — *Getrocknete Äpfel* aus Amerika waren Zn-haltig, solche aus Deutschland dagegen Zn-frei. (RFa. **6**. 3—4. Strafsburg.) Hefelmann.

J. Mazure, *Fälschungen in Holland.* (Schlufs von **92**. II. 583.) *Liköre* enthielten minimale Spuren As. — *Himbeerlimonade* war mit unschädlichen Teerfarbstoffen gefärbt. — *Milchchampagner* enthielt zwar 8,5% freie CO_2, aber keinen A. — *Kohlensaures Wasser* war nicht frei von Metallen. — *Milch* zeigte die üblichen Fälschungen. Keimfreie Milch stellte sich als sterilisierte abgerahmte Milch heraus. — *Buttermilch* zeigte Streckung durch 50—60% W. oder war verdorben. — Im Jahresmittel ergab sich die Reichert-Meissl'sche Zahl von *Butter* zu 26,6. — Die Die Zahlen 30 und 25 wurden im Monatsmittel nicht erreicht. Fälschungen mit 15—60% fremden Fetten kamen vor; die Summe des Nichtfettes variierte von 12 bis 20%. — *Handelsmargarine* zeigte 7—12,5% Butterfettzusatz. — *Cocosbutter* von unangenehmem Geschmack war mit 10% Buttermilch gemischt worden. — *Käse* enthielt 39,8—59,1% W. und 3,15—21,1% Fett (Reichert-Meissl'sche Zahl 23,2 bis 26,2). — *Cocosbutterkäse* wies einen unangenehmen Geschmack auf und enthielt: 47% W., 6,2% Asche und 1,72% Fett. — *Methylvioletl* zum Stempeln von Fleisch war nicht frei von Pb- und Cu-Verbb. — Von 12 104 Proben amerikan. *Schweinefleisches* enthielten 87 Trichinen. (RFa. **6**. 6—8. Amsterdam.) Hefelmann.

Analytische Chemie.

C. Luckow, *Über mafsanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungsmethoden mit Ferro- und Ferricyankalium. Beitrag zur näheren Kenntnis der Ferro- und Ferricyanmetalle.* (Forts. v. **92**. II. 179.) V. In einer Tabelle giebt Vf. zunächst eine Zusammenstellung der mit Ferro- und Ferricyankalium in den sauren und ammoniakalischen Lsgg. derjenigen Metalle erzeugten Ndd., bei denen sich diese Lsgg. mit NH_3 und NH_4Cl oder mit $(NH_4)HCO_3$ darstellen lassen. Sodann wendet sich Vf. zu den *Trennungsmethoden*, die sich mit Ferro- und Ferricyankalium ausführen lassen. Alle Metalle, die von Ferro- und Ferricyankalium aus ihren verschiedenen Lsgg. gefällt werden, lassen sich unter gleichzeitiger mafsanalytischer Bestimmung von allen Metallen trennen, die durch diese Doppelcyanide nicht gefällt werden. Zu den letzteren Metallen gehören: Ba, Sr, Ca in ihren nur mäfsig konz. Lsgg., Al, Cr, Sb und As. — Mg wird zum Teil schon in verd. Lsgg. durch Ferro-,

durch Ferricyankalium dagegen niemals abgeschieden. Eine andere Reihe von Metallen liefern mit Ferricyankalium keine Ndd., z. B. Fe, Mn, U, Pb, Hg und Sn und lassen sich in solchen Lsgg. vom Zn, Ni, Co, Cu, Bi und Cd trennen. Die Trennung des Pb von letzteren Metallen, namentlich von Zn, Cu und Ag, ist sehr glatt und verläuft am günstigsten in Lsgg., welche geringe Mengen freier HNO_3 oder Essigsäure enthalten. Ist nur eins dieser Metalle neben Pb vorhanden, so bestimmt man in einer Probe dieses Metall mit Ferricyankalium, in einer anderen Probe beide Metalle mit einer der Ferricyankaliumlsg. äquivalenten Ferrocyankaliumlsg. Die Differenz der bei beiden Filtrationen verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter dient direkt zur Berechnung des Pb. — Will man in besonderen Fällen den durch Ferricyankalium erzeugten Nd. durch Filtrieren trennen u. Pb im Filtrate gewichtsanalytisch bestimmen, so ist der Nd. auf einem schwedischen Doppelfilter zu sammeln und die Pb-Lsg. durch eine geeignete Salzlsg. zu verdrängen, da sonst der feine Nd. durch das Filter geht.

VI. Ähnlich wie Pb läfst sich auch Sn in Form von SnO_2 von den durch Ferricyankalium fällbaren Metallen trennen. — *Trennung des Sn von Cu und Sb in Legierungen.* Man bestimmt erst Cu mit Ferricyankalium, dann Cu und Sn zusammen mit Ferrocyankalium und im Filtrate von der letzten Probe Sb gewichtsanalytisch oder aus dem Rest. — Herrscht Sn erheblich vor, so bestimmt man dieses in einem passend kleinen Teile der auf ein bestimmtes Vol. gebrachten Legierungslsg. entweder nach dem Abfiltrieren des Cu-Nd. oder zusammen mit Cu. In einem gröfseren Teile der Lsg. bestimmt man dann Cu mit Ferricyankalium, setzt dann Ferrocyankaliumlsg. von beliebigem Gehalt zu, zerteilt den gallertartigen Nd. in einer Porzellanschale mit dem Pistill, filtriert auf einem Trichter mit Pt-Konus u. kleinem Filter unter Saugen, verdrängt die Sb-Lsg. mit verd. Weinsäurelsg. und bestimmt Sb im Filtrate gewichtsanalytisch. Beispiele: 1,2 g Legierung l. man in 12—13 ccm Königswasser bei gelinder Wärme, setzt so viel $KClO_3$ zu, dafs nach 10 Minuten die Lsg. noch deutlich nach Cl riecht, und bringt nach dem Abkühlen und Zusatz von etwas Weinsäurelsg. in einem Mafskolben auf 100 ccm. 25 ccm dieser Lsg. versetzt man mit 10 ccm 1 : 40 verd. H_2SO_4 u. bestimmt Cu mit einer Ferricyankaliumlsg. von 16,45 g im Liter (1 ccm = 0,00474 g Cu). Darauf behandelt man eine zweite Probe von 25 ccm und 10 ccm verd. H_2SO_4 mit Ferrocyankaliumlsg. und berechnet aus dem Verbrauch an dieser das Sn (1 ccm = 0,0118 g Sn). Sb endlich wird, wie oben angegeben, im Filtrate von der Ferrocyankaliumfällung bestimmt. — Resultate sind nur annähernde: statt 5% Cu 5,2% Cu, statt 85% Sn 85,5% Sn, statt 10% Sb 9,4% Sb gefunden. — Sind aufser Cu, Sn und Sb noch Pb und Zn zugegen, so verfährt Vf. wie folgt: 1 g Legierung l. man wie oben, bringt 2—2,2 g kryst. Oxalsäure, in 25—30 ccm W. gel., zum Sieden, gieſst die Lsg. in die erstere, kocht mehrmals auf, dampft die Lsg. auf dem Wasserbade dreimal ein, rührt den HCl-freien Rückstand mit 30—40 ccm W. auf und läfst einige Stunden stehen. Darauf dekantiert mit mehrmals mit wenig W. (10—15 ccm), spritzt das Filter aus u. bringt die Sn und Sb enthaltende Lsg. auf ein bestimmtes Vol. Sn und Sb werden wie oben bestimmt, Zn, Cu und Pb sind als unl. Oxalate zurückgeblieben. — Vf. deutet noch ein Ferro-Ferricyanverfahren für diesen Zweck an, das jedoch weder einfach ist, noch vom Vf. geprüft oder überhaupt angewendet worden ist. (ChZ. **16**. 1428—29 u. 1449—50.) HEFELMANN.

A. Kossler, *Zur Methode der quantitativen Salzsäurebestimmung im Mageninhalte.* Man mufs streng unterscheiden, ob ein Verf. die ganze physiologische wirksame HCl zu bestimmen gestattet, oder ob man nach demselben nur die im chemischen Sinne wirklich freie HCl aufzufinden vermag. Es ist nicht die ganze sezernierte HCl als freie ungebundene Säure vorhanden, sondern ein Teil befindet sich in Verb. mit Acidalbumin und den bereits gebildeten Albumosen. Es fragt sich nun, ob man

diesen Anteil der HCl als physiologisch wirksam ansehen u. ihm bei Ggw. von Pepsin proteolytische Wirkungen zuschreiben darf. Nach Verss. von SALKOWSKI und nach eigenen Verss. muſs man anerkennen, daſs die an Eiweiſs gebundene HCl ihre physiologische Wirkung bei der Verdauung nicht einbüſst, und man muſs somit an eine Methode, mit der man die ganze physiologisch wirksame HCl bestimmen will, die Anforderung stellen, daſs sie nicht nur die Bestimmung der freien, sondern der auch an Eiweiſs gebundenen HCl möglich macht. Vf. will nun zeigen, wie weit die einzelnen in den Bereich der Unters. einbezogenen Methoden dieser Bedingung Rechnung tragen.

Die Methode von A. HOFFMANN (**90**. 1. 729) ermöglicht nur die Bestimmung der freien HCl und giebt hierbei sowohl in der vom Autor zuerst angegebenen Ausführungsweise (mit Rohrzucker), als auch in der späteren Modifikation mit Methylacetat sehr exakte Resultate; hingegen giebt sie keinen Aufschluſs über die Menge der an Eiweiſs gebundenen HCl. Gegen die Methode von LEO (**89**. II. 268; **91**. I. 995) haben A. HOFFMANN und J. WAGNER (**90**. II. 977; **92**. I. 77) gewichtige Einwände erhoben, so daſs man ihre Grundlage nicht für alle Fälle als streng richtig ansehen kann. Dennoch läſst sich daraus nicht unmittelbar ihre Anwendbarkeit für physiologische Fll., die ja nur geringe Mengen der reagierenden Substanzen enthalten, bestreiten. Vf. strebte daher, bei seinen Unterss. über die Anwendbarkeit der LEO'schen Methode, möglichst den physiologischen Bedingungen nahe zu kommen, er glaubt nach seinen Verss., daſs die Methode den praktischen Bedürfnissen des Klinikers sehr wohl entspricht, und hebt hervor, daſs die LEO'sche Methode den wesentlichen Vorteil bietet, daſs nach derselben nicht nur die freie, sondern auch die an Eiweiſs gebundene HCl bestimmt wird. Organische Säuren müssen, falls vorhanden, entfernt werden, was am vorteilhaftesten durch Extraktion mit Ä. geschieht.

Die Methode von WINTER kann für die Summe der freien und der an organ. Bestandteile gebundenen HCl zu hohe Werte geben. Als hauptsächlichste Quelle dieses Fehlers ist der Umstand zu betrachten, daſs beim Abdampfen und Veraschen einer Fl., die zweifachsaures Phosphat und Chloride der alkal. Erden enthält, HCl entweicht. Die Menge des an Mineralbestandteile gebundenen Chlors wird zu klein gefunden. Da nun bei der Methode von WINTER die Menge der HCl aus der Differenz der gesamten und der an Metalle gebundenen Chlormenge ermittelt wird, so muſs der Wert für die HCl zu hoch ausfallen. Die Methode von BRAUN liefert für die HCl zu hohe Werte, da in der für die HCl ermittelten Aciditätsgröſse zugleich die Acidität des zweifachsauren Phosphats inbegriffen ist. Die Methode von SJÖQUIST (**88**. 1495) ist bei Ggw. von Phosphaten mit unvermeidlichen Verlusten an HCl verbunden, es ist daher bei Ggw. von Phosphorsäure von dieser Methode abzusehen. (Z. **17**. 91—116. 21/9. Prag. Med.-chem. Inst. d. deutsch. Univ.)

SACHSE.

Ernst Freund, *Über eine Methode zur Bestimmung von einfachsaurem Phosphate neben zweifachsaurem Phosphate im Harn.* Das Verf. gründet sich auf die Thatsache, daſs $BaCl_2$ mit einfachsauren Phosphaten unl. einfachphosphorsaures Ba bildet, während es mit zweifachphosphorsauren Salzen keinen unl. Nd. giebt. In einem Gemenge von Mono- und Diphosphaten bestimmt Vf. die Gesamt-P_2O_5 und im Filtrate von der Fällung mit $BaCl_2$ den P_2O_5-Gehalt mittels Uranlsg. — Beim Harn fällte Vf. alle Phosphate mit Uran unter Vermeidung eines Überschusses aus und erteilte dem Harn einen Zusatz von Phosphaten bekannter Zus. und erhielt auch hier brauchbare Werte. Das Lösungsvermögen der NH_4-Salze u. organischen Verbb. beeinträchtigt die Schärfe der Trennung nur unwesentlich. (Cm. 1892. 689—90. Wien. Chem. Lab. k. k. Krankenanstalt. Rudolf-Stiftung.) HEFELMANN.

Armand Perrault, *Bestimmung der Chromsäure in den Chromaten.* Vf. hat die von CARNOT (**89**. I. 82) angegebene Methode mittels Wasserstoffsuperoxyd weiter

bearbeitet. Man verd. 10 Vol. des Superoxyds des Handels mit ihrem 10-fachen Vol. W. und l. andererseits 37 g K-Dichromat in 1 l W. auf. 3 ccm dieser Lsg. mit 0,111 g Dichromat verd. man auf 1 l und nimmt davon 50 ccm mit 0,005 55 Dichromat = 0,003 774 CrO_3. Man neutralisiert diese 50 ccm mit 10%ig. Ammoniak und setzt dann 1,5 ccm 10%ig. HCl hinzu. Hierauf läfst man tropfenweise das Wasserstoffsuperoxyd einfliefsen, bis dieses keine blaue Färbung mehr erzeugt. Zur Bestimmung des Chroms nach dieser Titerstellung bereitet man sich eine verd. Lsg. der Chromverb. und erhitzt $^1/_2$ l der Fl. auf 100°. Man setzt Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis die entstehende graue Färbung vollständig verschwunden ist. Dann bringt man soviel als möglich Ammoniak hinzu, um das Chromoxyd in Chromsäure zu verwandeln. Man setzt das Erhitzen 10 Minuten lang fort, wobei die anfangs grüne Lsg. braun, dann hellgelb wird und Ammoniumchromat enthält. Hierauf läfst man abkühlen, füllt auf $^1/_2$ l auf und nimmt 50 ccm zur Bestimmung. Zur Bestimmung von Chrom neben Chromoxyd wandelt man das Chromoxyd in der angegebenen Weise in Chromsäure um und bestimmt das ganze Chrom, während man in einer zweiten Portion die schon vorhandene Chromsäure bestimmt u. dann aus der Differenz das Chromoxyd findet. (Msc. [4.] **6**. 722—23. Oktober.) SACHSSE.

G. Ambühl, *Zur Erkennung des Sesamöls.* Die BAUDOUIN'sche Rk. erklärt Vf. als allein zuverlässig, falls es sich um den Nachweis des Sesamöls in anderen Ölen handelt. Die Probe selbst führt Vf., abweichend von BAUDOUIN und von VILLAVECCHIA und FABRIS (**92**. II. 673) unter Umkehrung der Mengenverhältnisse wie folgt aus: Man l. 0,1—0,2 g weifsen Zucker in 28 ccm HCl (D. 1,18), fügt 10 ccm Öl hinzu und schüttelt kräftig durch. Sesamöl giebt sich durch intensive Rotfärbung der Zucker-HCl-Lsg. zu erkennen. — Wichtig ist, dafs bei Ggw. von Sesamöl die Farbreaktion sofort nach Ausscheidung der Emulsion eintritt. Toskaner-, San Remo-, Nizza- und Provencer-Olivenöle gaben bei dieser Probe weder sofort, noch später eine Rk., Bariöle dagegen lieferten nach mehreren Minuten eine rötliche Färbung mit blauvioletem Stich, niemals aber sofort eine dunkelrosae Färbung. — Altes, stark ranziges Sesamöl gab statt der weinroten eine indigblaue Färbung. (SchwW. **30**. 381—82. St. Gallen.) HEFELMANN.

Otto Hehner, *Über die Bestimmung von Ölsäure.* Zur Trennung der Ölsäure von den gesättigten Fettsäuren benutzt man gewöhnlich die angebliche Unlöslichkeit der Bleisalze der gesättigten Fettsäuren in Ä. und die Löslichkeit des Bleioleats in demselben Lösungsmittel. In einer Reihe von Verss. an Butter, Margarine, Baumwollsamenöl, Mandelöl und Kokosnufsöl versuchte der Vf. die Trennung der Säuren voneinander und fand, dafs immer die in Ä. unl. Bleisalze ein Säuregemisch gaben, das Jod absorbierte u. dafs die Säuren aus dem in Ä. l. Bleisalze niemals die Jodabsorption der Ölsäure zeigten, sondern eine geringere. Es ergiebt sich hieraus, dafs A. das gesamte Bleioleat auch bei langer Behandlung auszuziehen nicht im Stande ist und dafs andererseits neben dem Bleioleat auch noch Bleisalze gesättigter Fettsäuren in den Ätherextrakt übergehen. (Anl. **17**. 181—83. [30/6.*].) BODL.

Wilh. Thörner, *Zur Milchsäurebestimmung.* Vf. berichtigt eine Reihe von Irrtümern in der Besprechung seines Verfs. (**91**. II. 482), in der Milch-Ztg. zunächst betont er, dafs er genanntes Verf. bereits seit 1887 ausführe und unabhängig von PFEIFFER, sowie insbesondere auch von SOXHLET, ausgearbeitet habe. Säuregrade der Milch nennt Vf. bekanntlich die Zahl Kubiksentimeter $^1/_{10}$N.-Alkali, welche 10 ccm Milch zur Neutralisation bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator verbrauchen. Der Säuregrad ganz frisch gemolkener sterilisierter Milch beträgt 8—16°, niemals unter 8°. Marktmilch zeigt in der Regel mehrere Stunden lang konstant 10—18°; derselbe steigt bei Aufbewahrung der Milch in kühlem Raum nach weiteren 6 Stunden auf 14—25°, nach weiteren 24 Stunden auf 17—60° und nach ferneren 48 Stunden

auf 30—100°. Milch mit 23° und mehr gerinnt beim Aufkochen. Vf. empfahl damals Zusatz von W. zur besseren Erkennung der ersten Rötung und meinte damit dest. W. SOXHLET dagegen verwirft jeden Zusatz von W., da alle WW. mehr oder weniger sauer seien. Diese Beobachtung konnte Vf. bestätigen, fand jedoch, daſs alle Brunnenwässer nach 5 Minuten langem Aufkochen nur noch höchstens 1° Säure oder Alkali zeigen, und daſs daher die vorhandenen Brunnenwässer zum Verd. der Milch bei den fortlaufenden technischen Säurebestimmungen in den Molkereien sehr gut zu verwenden sind. — Beim Titrieren von 10 ccm Milch mit $^1/_{10}$N.-Alkali entspricht $^1/_{10}$ ccm oder 1 Säuregrad 0,009% Milchsäure. In einer Tabelle giebt Vf. die Umrechnung der Säuregrade (in ganzen Graden von 1—100 fortschreitend) an, um jeder weiteren Verwirrung, welche die Vorschläge anderer Säuregrade gebracht haben, vorzubeugen. Vorläufig wünscht Vf. die gleichzeitige Angabe der Säuregrade u. Milchsäureprozente und will Büretten anfertigen lassen, an denen man auf der einen Seite die Grade, auf der anderen Seite der Teilstriche die Prozente ablesen kann. (ChZ. **16**. 1469—70. 1519—20. Osnabrück.) HEFELMANN.

Max Pickardt, *Der Nachweis von Traubenzucker im Blute.* Bis jetzt steht nur fest, daſs im Blute ein Kupferoxyd in alkal. Lsg. reduzierender, ein das polarisierte Licht nach rechts drehender und ein mit Hefe gärender Körper vorhanden ist. Damit ist nach Vfs. Meinung weder erwiesen, daſs diese drei Eigenschaften einem und demselben Körper zukommen, noch daſs, wenn das der Fall wäre, man das Recht hätte, diesen mit der Dextrose zu identifizieren. Diesen Nachweis hat Vf. auf folgende Weise geführt: Frisches Blut von Rindern oder Hunden wurde nach dem von ABELES (**91**. II. 633) angegebenen Verf. mit Zinkacetat von Eiweiſs und Farbstoffen befreit. Die auf diese Weise gewonnene Fl., welche die drei oben angeführten Eigenschaften besaſs, wurde bei möglichst niederer Temperatur auf ein kleines Volum eingedampft und mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat behandelt. Die erhaltenen Krystalle stimmten in allen Eigenschaften mit denen des Glykosazons überein. Hiermit ist exakt bewiesen, daſs das Blut von Säugetieren Dextrose enthält. (Z. **17**. 217—19. 21/9. Straſsburg.) SACHSSE.

Eyvind Bödtker, *Die Harnstoffbestimmungsmethode von K. A. H. Mörner und J. Sjöqvist.* Vf. hat die Anwendbarkeit der von den genannten Autoren angegebenen Methode (**91**. II. 230) allgemein bestätigt gefunden. Für die Ausführung der Methode wird folgendes Verf. empfohlen: 2,5 ccm Harn werden in einem Kölbchen mit 2,5 ccm einer Barytlsg. versetzt, die in einem Liter 50 g Bariumoxydhydrat u. 350 g Bariumchlorid enthält. Der Mischung werden 75 ccm eines Gemisches von 1 Tl. Ä. und 2 Tln. A. (90%) zugesetzt. Das Gefäſs wird verschlossen geschüttelt und bis zum folgenden Tage hingestellt. Alsdann wird in eine Porzellanschale filtriert und der Nd. mit etwa 50 ccm der Alkoholäthermischung gewaschen. Der Alkoholäther wird jetzt auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 50—60° bis auf etwa 20 ccm verjagt. Besaſs der ursprüngliche Harn ein hohes D., so ist während des Einengens ein Zusatz von etwa 0,5 g MgO ratsam. In dem Rückstande wird eine N-Bestimmung nach dem KJELDAHL'schen Verf. gemacht und der N auf Harnstoff umgerechnet. (Z. **17**. 140—46. Christiania. Physiol. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

A. Kossler und **E. Penny**, *Die maſsanalytische Bestimmung der Phenole im Harne.* Vff. haben auf Veranlassung von HUPPERT untersucht, in wie weit sich die zur maſsanalytischen Bestimmung der Phenole angegebenen Methoden von KOPPESCHAAR (**76**. 776) und von MESSINGER und VORTMANN (**89**. II. 749) auf die Bestimmung der Harnphenole anwenden lassen. Zur Ausführung der Bestimmung l. MESSINGER und VORTMANN das Phenol in Natron und setzen $^1/_{10}$ normale Jodlsg. hinzu, wodurch sich bei gehörigen Mengenverhältnissen Trijodphenol bildet:

$$2NaOH + J_2 = NaOJ + NaJ + H_2O,$$
$$C_6H_5.OH + 3NaOJ = C_6H_2J_3.OH + 3NaOH.$$

Wird die Fl. nach Ablauf der Rk. angesäuert, so liefert der Rest des nicht verbrauchten Hypojodits mit dem nun im Überschusse befindlichen NaJ nach:

$$NaOJ + NaJ + H_2SO_4 = J_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

wieder freies Jod, das mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wird. Bei ihren Unterss. gingen MESSINGER und VORTMANN von bekannten Phenolmengen aus und konnten daher stets den Zusatz des Natronhydrats u. des Jods in einem für die Titration möglichst günstigen Verhältnisse wählen. Bei Bestimmungen unbekannter Phenolmengen wird man aber, um sicher zu gehen, einen relativ grofsen Überschufs der Reagenzien anwenden müssen, und es müfste untersucht werden, wie weit dies für das Resultat gleichgiltig ist. Wie weiter unter gezeigt werden wird, ergaben die Verss. die Anwendbarkeit der Methode von MESSINGER u. VORTMANN für die Harnanalyse. Die Bedingung für die vollständige Überführung des Phenols in Trijodphenol ist die Ggw. von etwas über 3 Mol. unterjodigsaurem Natron auf 1 Mol. Phenol und die Ggw. von freiem Jod. Auch zur Bestimmung des p-Kresols ist das Verf. eben so gut geeignet, wie zur Bestimmung des Phenols, obwohl hier die Resultate etwas weniger genau ausfallen dürften. Nach der Methode von KOPPESCHAAR läfst sich dagegen weder das Phenol in Ggw. von Kresol nach der ursprünglichen Methode von KOOPESCHAAR (Titration in der Kälte), noch das Kresol neben Phenol durch das abgeänderte Verf. (Titration in der Wärme) bestimmen.

Zur *Bestimmung der Harnphenole durch Titrieren mit Jod* müssen die im Harne als Ätherschwefelsäuren vorkommenden Phenole durch Erhitzen mit einer Säure frei gemacht und aus dem Harne abdestilliert werden. Das Destillat darf keine Substanzen enthalten, die Jod binden können, oder die aus Jodkalium Jod in Freiheit setzen. Als Vertreter der ersten Gruppe kommen hauptsächlich das Aceton, Ammoniak und nach Vfs. Verss. die Ameisensäure, aber nicht die Essigsäure, als Vertreter der zweiten Gruppe die salpetrige Säure in Betracht. Das Aceton entfernt man leicht dadurch, dafs man 500 ccm Harn vor der Dest. bei alkal. Rk. auf etwa 100 ccm eindampft. Man versetzt dann den in ein passendes Destillierkölbchen übergeführten Harn mit so viel Schwefelsäure, dafs die Fl. ca. 5% der ursprünglichen Harnmenge davon enthält (hinreichend zur Zurückhaltung des Ammoniaks und zur Zerlegung der Ätherschwefelsäuren) u. destilliert. Wenn der Kölbcheninhalt so weit abdestilliert ist, dafs die Fl. heftig zu stofsen beginnt, verd. man den Rückstand im Kölbchen mit W. u. setzt die Dest. fort. Die ersten zwei bis drei Destillate können gemeinsam aufgefangen u. verarbeitet werden, die folgenden werden zweckmäfsig gesondert von einander untersucht. Die einzelnen Portionen des Destillats werden mit etwas Calciumcarbonat versetzt, ordentlich durchgeschüttelt und nochmals destilliert. Das jetzt erhaltene Destillat ist für die Titrierung mit Jod geeignet. Die ganze Fl., die durch Vereinigung der ersten Destillate erhalten wurde, oder ein abgemessener Teil derselben wird in eine mit Glasstopfen verschliefsbare Flasche gebracht und mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge (nitritfrei) bis zur stark alkal. Rk. versetzt, hierauf die Flasche in ein h. Wasserbad getaucht und längere Zeit in demselben belassen. Zur h. Fl. läfst man dann $^1/_{10}$ normale Jodlsg. zufliefsen, und zwar 15—25 ccm mehr, als man vorher $^1/_{10}$ normale Natronlsg. zugesetzt hat, verschliefst das Gefäfs sofort und schüttelt um. Nach dem Erkalten wird angesäuert und das frei gewordene Jod mit $^1/_{10}$ normaler Na-Thiosulfatlsg. zurücktitriert. Ebenso wird bei allen folgenden Portionen verfahren, solange dieselben noch Jod in nennenswerter Menge binden. Wieviel Natron und Jod bei der Titration verwendet werden sollen, hängt natürlich von der Menge des Phenols ab; jedenfalls mufs die Fl. durch Jod sich stark braun gefärbt zeigen. 20 ccm $^1/_{10}$ n.-NaOH und 40 ccm $^1/_{10}$ n.-J reicht gewöhnlich für normale

Harne bei den ersten Destillaten aus. (Z. **17**. 117—39. 21/9. Prag. Med.-chem. Lab. d. deutschen Univ.) SACHSSE.

W. Fahrion, *Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode.* Vf. bespricht die Art der Titerstellung der HÜBL'schen J-Lsg. Während Vf. vorgeschlagen hat (**92**. II. 190) einen vollständigen blinden Vers. auszuführen, stellen D. HOLDE und E. DIETERICH den Titer der J-Lsg. nach Beendigung des Vers. unter der Voraussetzung, daſs der Wirkungswert der überschüssig angewendeten J-Menge genau in demselben Maſse abnehme, wie derjenige der Hauptlsg. Vf. beweist nun, daſs diese Voraussetzung nicht immer zutrifft, namentlich dann, wenn zur Darst. der $JHgCl_2$-Lsg. alte J-Tinktur verwendet wird. Ein vollständiger blinder Vers. empfiehlt sich auch schon deshalb, weil das verwendete Chlf. selten indifferent ist. — Weiterhin ermittelte Vf. die Jodzahlen zweier Ricinusöle unter verschiedenen Versuchsbedingungen: nämlich nach 2- und 24-stünd. Einw. unter Anwendung getrennter Lsg. und nach 2- und 24-stünd. Einw. unter Anwendung einer $HgCl_2$-Jodlsg. (die einzelnen Lsgg. ganz frisch bereitet, gemischt und 3 Tage stehen gelassen). Es ergab sich zunächst, daſs die Anwendung getrennter Lsgg. bei Ricinusöl nicht zu empfehlen ist, da schon ein geringer Zeitunterschied erhebliche Differenzen in der Jodzahl verursacht. Nach 24-stünd. Einw. wurden stets höhere Zahlen als bei 2-stünd. Einw. erhalten. Als wichtigstes Ergebnis der Verss. stellte sich heraus, daſs bei Anwendung einer erst 3 Tage alten $HgCl_2$-Jodlsg. schon bei Einw. von höchstens 5 Minuten die Jodzahl gegenüber dem wirklichen Wert zu hoch gefunden wird. Nach HAZURA und GRÜSSNER (**88**. 1260) enthält Ricinusöl auſser Ricinol- und Ricinisolsäure (beide von der Formel $C_{18}H_{34}O_3$ und der Jodzahl 84,9) keine ungesättigten Fettsäuren. Ricinusöl enthält nun ferner neben den Triglyceriden dieser Säuren, deren Jodzahl sich zu 81,4 berechnet, nur 2,6% (Vf.), bezw. 3—4% Tristearin und Triricinoleïn (F. KRAFFT), so daſs die wahre Jodzahl des Ricinusöls jedenfalls nicht über 80 liegen kann. HÜBL fand dagegen 84,4, DIETERICH 84,0—84,5, Vf. bei den oben erwähnten Verss. niemals unter 82,4. Vf. schlieſst aus diesen Ergebnissen, daſs bei der Einw. einer alkoh. Lsg. von Jod und $HgCl_2$ auf die Lsg. eines Öls in Chlf. neben der Addition von J-Atomen an den doppelten Bindungen der ungesättigten Fettsäuren noch andere J-Absorptionen untergeordneter Bedeutung stattfinden, und zwar umsomehr, je länger die Einw. der Lsg. dauert, und je gröſser der J-Überschuſs ist. (Ref. möchte daran erinnern, daſs O. BACH bei Olivenölen, die Schleimstoffe und andere Verunreinigungen enthielten, stets höhere J-Zahlen beobachtete, als bei reinsten Ölen.) (ChZ. **16**. 1472—73.) HEFELMANN.

Arminus Bau, *Über die Bestimmung der vergärbaren Substanz in Bierwürzen.* Neueren Unterss. von ELION, BROWN und NORRIS, LINTNER u. a. zufolge bestehen die Cu reduzierenden Bestandteile der Bierwürzen nicht ausschlieſslich aus Maltose, sondern daneben aus gärfähigen und unvergärbaren Zwischenprodukten von Maltose und Dextrin, den „Amyloinen" von BROWN u. MORRIS, der Isomaltose von LINTNER etc. Die Cu-Zahl giebt also nur Aufschluſs über einen Gehalt an Rohmaltose. Die ELION'sche Methode zur Ermittelung des gärfähigen Zuckers ermangelt der Schärfe, weil neben Maltose noch Dextrose u. andere Monosaccharate u. gärfähige Amyloïne vorhanden sind, wie die Unterss. von HANSEN, AMTHOR, LINTNER, DELBRÜCK, IRMISCH, REINKE, MORRIS und BROWN bewiesen haben. Für die Feststellung der Gesamtmenge des gärfähigen Zuckers liefert ELION's Verf. indes, soweit die Brauereipraxis in Frage kommt, genügende Resultate. ELION arbeitete nur mit untergärigen Hefen. Da es aber Heferassen von verschiedenen Vergärungsgraden giebt, so sucht Vf. die Frage zu lösen, ob es gleichgiltig sei, welche Hefeabart zur Analyse verwandt werde, insbesondere war die Frage zu entscheiden, ob die von einer obergärigen Brauerei stammende Würze mittels einer untergärigen Hefe analysiert werden könne,

oder ob hierfür vielmehr stets obergärige Hefe nötig sei. Eine Hefe von konstant niedrigem Vergärungsgrad, welche nur Zucker vergärt, die gärfähigen Amyloine aber unangegriffen läfst, ist die Saazer Hefe. Hefen von diesem Typus erwiesen sich bei den mit Reinkulturen an sterilisierten Würzen sorgfältigst angestellten Verss. als ungeeignet zur Bestimmung der Gesamtmenge der vergärbaren Substanzen. Die übrigen Reinkulturhefen, und zwar obergärige wie untergärige, lieferten dagegen ein fast gleiches Resultat. Bierwürzen aus untergärigen wie obergärigen Brauereien können daher sowohl mit obergärigen wie mit untergärigen Hefen analysiert werden. AMTHOR fand bei den Kulturhefen Unterschiede betr. des Extraktgehaltes von 0,19, und zog daraus den Schluſs, daſs selbst Kulturhefen greifbare Differenzen in der von ihnen geleisteten Arbeit zeigen. Vf. legt nun dar, daſs sich dieser Widerspruch zu seinen Ergebnissen dadurch erklärt, daſs AMTHOR die Analysen auf 100 ccm statt auf 100 g berechnet, ferner sehr konz. Würzen nahm etc. (ChZ. **16**. 1473—74. 1530.)

HEFELMANN.

Th. Waage, *Die Beziehungen von Wert u. Theïngehalt des Thees.* Vf. wendet sich gegen die Behauptung BÜRCKER's, es sei ziemlich feststehend, daſs der Handelswert eines schwarzen Thees direkt proportional dem ermittelten Theïngehalt sei, daſs ferner beim grünen Thee dies nicht zutreffe, sondern daſs hier der Gerbstoffgehalt zu berücksichtigen sei. DOMERGUE u. NICOLAS (**92**. I. 833) fanden dagegen neuerdings, daſs Preis und Theïngehalt zwar im wesentlichen einander entsprechen, ohne indes genau parallel zu gehen. Dieser Befund spricht für die Richtigkeit des vom Vf. vor fünf Jahren ausgesprochenen Satzes, daſs der Theïngehalt mit der Güte und dem Preise der Theesorten nicht proportional steige, daſs aber die besten Sorten mehr als 2% Theïn, die geringeren nicht unter 1% Theïn enthalten. Den durchschnittlichen Theïngehalt fand Vf. damals zu 1,6—2,6%. Auch die älteren Unterss. von Jos. GEISLER sowie die neuere Arbeit von PAUL und COWNLEY sprechen gegen die Behauptung BÜRCKER's. Unberücksichtigt blieben bei der Diskussion der Frage die Provenienz, die Varietät, die Erntezeit u. die Aufbereitung des Thees. Ein Vergleich von Theesorten verschiedener Provenienz ist unzulässig, wie Vf. an einigen Beispielen zeigt. — Auch die Behauptung BÜRCKER's, daſs beim grünen Thee eher der Gerbstoffgehalt zu berücksichtigen sei, ist irrig, da je nach der Geschmacksrichtung eines Volkes hier milde, dort schärfere und gerbstoffreichere Sorten vorgezogen werden. — Unter Hinweis auf die ausführlichen Unterss. Jos. GEISLER's zeigt schlieſslich Vf., daſs die Extraktbestimmung weit eher einen Wertmesser liefere für die Güte des Thees als die Tanninbestimmung. Je mehr und je leichter ein Thee Extrakt ausgiebt, um so besser ist er. Schwarze u. grüne Thees sind wegen ihrer verschiedenen Präparation in dieser Beziehung nicht vergleichbar. (PCH. **33**. 503—6. Berlin.)

HEFELMANN.

Technische Chemie.

G. Reinhardt, *Über Strontianrückstände der Melassesentzuckerungen mittels Strontian.* Zur schnellen technischen Bestimmung von $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ in genannten Rückständen geben R. FRÜHLING u. J. SCHULZ in ihrem Lehrbuch folgenden Verf. an: Man kocht 20 g 6—8 mal je einige Minuten mit W. aus, bringt die Auszüge auf 500 ccm, mischt, filtriert und titriert 250 ccm des Filtrates mit $^3/_4$ N.-Säure. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Säure soll dann ohne weiteres den Prozentgehalt des feuchten Breies an $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ angeben (1 ccm $^3/_4$ N.-Säure = 0,09934 g $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ oder rund 0,1 g). Die Autoren geben zu, daſs infolge des geringen $Ca(OH)_2$-Gehaltes der Lsg. das Resultat etwas zu hoch ausfällt. Vf. sucht nun zu beweisen, daſs 1. nicht nur eine geringe Menge CaO in Lsg. gehe, und 2. dieser Verl.

nicht einmal vergleichbare Resultate liefere. Der Hauptfehler der Methode liegt in der überdies zeitraubenden öfteren Auskochung der Rückstände, wodurch grofse Mengen CaO gel. werden. Vf. schlägt vor, 20 g der feuchten Substanz direkt im 200 ccm-Kolben aufzukochen, wegen der geringeren Löslichkeit des CaO in h., als in k. W. möglichst h. und schnell in einem Becherglase zu mischen, zu filtrieren u. 100 ccm = 10 g von dem klaren Filtrate zu titrieren. Die in 200 ccm l. Menge CaO wird ermittelt und ein für allemal in Abzug gebracht. Filtriert man in möglichst h. Lsg., so sind 0,75%, titriert man dagegen die erkaltete Lsg., so sind 2,35% in Abzug zu bringen, Mengen, die bei der Kontrolle der Löschbatterie thatsächlich vernachlässigt werden können. — Dafs in den Rückständen wirklich gröfsere CaO-Mengen vorhanden sind, erhellt aus folgender Analyse:

37,14% H_2O	7,43% Chamotte u. unl. SiO_2
4,13% $Sr(OH)_2$	10,56% $Ca(OH)_2$
25,34% $SrCO_3$	0,41% $CaCO_3$
1,35% SrO an SiO_2 geb.	1,80% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$
12,04% $SrSO_4$	0,08% l. SiO_2.

(ChZ. **16**. 1472. 1520—21.) HEFELMANN.

A. Aulard, *Die Raffinose und ihr Verhalten in den Produkten der Zuckerfabrikation.* Vf. beantwortet folgende drei von der Gesellschaft der belgischen Zuckerfabrikanten dem Vereine der Zuckerchemiker vorgelegte Fragen: 1. Giebt es ein zuverlässiges Verf. zur genauen Bestimmung der Raffinose in den Rübenrohzuckern? 2. Welchen Einfluſs hat die Raffinose auf die Bestimmung des Zuckergehaltes? 3. Ist die Raffinose melassenbildend, und wie kann diesem Umstande Rechnung getragen werden? Auf die erste Frage ist zu antworten, dafs die CLERGET'sche Methode mit der Formel von HERZFELD die einzige gebräuchliche, und dafs sie vollkommen genau, aber viel schwieriger u. peinlicher ist, als man allgemein annimmt. Es sind dabei gewisse Voraussetzungen zu erfüllen, die Vf. näher auseinandersetzt. Was den zweiten Punkt anlangt, so sind Vfs. Resultate durch die Mitteilungen HERZFELD's vollkommen bestätigt worden. Auch HERZFELD fand keine bestimmbaren Raffinosemengen in den direkt von Rüben stammenden Zuckern. Auf die dritte der obigen Fragen ist ganz bestimmt zu antworten, dafs der Raffinose ein Melassenbildungskoeffizient durchaus nicht zuzusprechen ist, aus dem guten Grunde, weil sie in dem den Raffinerien gelieferten Zucker durchaus nicht vorkommt und darin mit sehr seltenen Ausnahmen nicht vorkommen kann. Anders verhält es sich freilich mit den Produkten der Melasseentzuckerung.

In der That zeigen zahlreiche Analysen, dafs gewisse Füllmassen aus der direkten Ausscheidungsarbeit bis zu 24,797% der Saccharose an Raffinose enthalten. Wenn nun die Produkte der direkten Ausscheidung viel Raffinose enthalten, so folgt doch hieraus nicht, dafs die Füllmassen der gemischten Arbeit — Rüben u. Ausscheidungszuckerkalk — ebensoviel enthalten. Aus der Analyse gewisser Produkte leitet Vf. den wissenschaftlich wichtigen Satz ab, dafs die weniger krystallisierbare Raffinose, weit entfernt die Krystallisation zu erschweren, in einem unkrystallisierbaren Endprodukte an Stelle der Saccharose tritt, welches dann eine mit Raffinose, Saccharose, wenig Salzen und viel organischen Stoffen gesättigte Melasse darstellt. Diese Vertretung von Saccharose durch Raffinose gestattet eine vermehrte Krystallisation von Saccharose. Es ist also der Raffinose kein Melassekoeffizient zuzusprechen, sondern es folgt vielmehr aus dem Überschufs von Raffinose bei der Melassenentzuckerung, dafs sie nicht allein nicht melassebildend, sondern sogar krystallisationsbefördernd wirkt.

Die Raffinose hat auf die Krystallisation der Saccharose keinen oder höchstens einen günstigen Einfluſs. Diese Krystallisation ist nicht von der Ggw. der Salze, sondern von der Dickflüssigkeit abhängig, die eine Folge der grofsen Mengen von

organischen Stoffen ist, die mit dem Kalke l. Verbb. bilden. Die abnormen Produkte enthalten weniger Saccharose als die normalen, abgesehen von der Raffinose, welcher Körper nach Ansicht des Vfs. als Zucker zu rechnen ist, wenn es sich um Berechnung des Melassenkoeffizienten oder vielmehr des Sättigungskoeffizienten bei einem unkrystallisierbaren Endprodukt handelt.

Aus Vergärungsversuchen zieht Vf. den Schluſs, daſs die Melassen auſser der Raffinose auch einen rechtsdrehenden, nicht reduzierenden und nicht vergärbaren Körper enthalten. Dieser Körper hat keinerlei Einfluſs auf die Zuckerbestimmung in normalen Melassen, in denen er sich nur in unendlich geringer Menge finden kann. Bei konz. Produkten kann er aber die Polarisation merklich beirren und eine gröſsere Menge Saccharose finden lassen, als wirklich vorhanden ist. Vielleicht handelt es sich dabei um das PELIGOT'sche Saccharin. Vf. hofft, daſs es ihm gelingen werde, den Körper zu isolieren. (ZRüb. 1892. 752—62. Sept.) SACHSSE.

Alexander Herzfeld, *Löslichkeit des Zuckers.* (Forts. v. S. 600.) Vf. berichtet zunächst über die Art der Ermittelung von Verdünnungstabellen für die Waschsirupe der nach dem STEFFEN'schen Verf. arbeitenden Raffinerien u. stellt eine Tabelle, betr. den Sättigungspunkt der STEFFEN'schen Waschsirupe einer Raffinerie in der Campagne 1891/92 auf. Weiter behandelt Vf. den Einfluſs der organischsauren Kalksalze, die bei Zerstörung von Invertzucker oder Caramel durch Kochen mit Kalk entstehen, auf die Melassebildung. Die Verss. zeigen unzweideutig, daſs eine melassenbildende Wirkung im praktischen Sinne den organischsauren Kalksalzen nicht inne wohnt, ein Ergebnis, das wiederum die Angabe AULARD's bestätigt, wonach im Groſsbetriebe einer Ausscheidungsfabrik die Kalksalze der Krystallisation des Zuckers nicht hinderlich sind. Trotz dieses Resultates wird man jedoch die Kalksalze in der Zuckerfabrikation in Zukunft ebenso wie bisher fürchten, da sie eine Ursache des Rückganges der Alkalinität sind, somit leicht zu neutralen, als bald sauer werdenden und alsdann Invertzucker zeigenden Säften führen, und überdies durch Hautbildungen, bestehend aus fettsaurem Kalk, sowie durch Inkrustation der Heizröhren die Verdampfung erschweren. Vf. giebt schlieſslich eine Tabelle für den Vergleich der Brixgrade einer gesättigten Zuckerlsg. bei der Sättigungstemperatur mit ihrem Gehalt an Zucker. (ZRüb. 1892. 763—74. September.) SACHSSE.

Henri van Laer, *Beitrag zur Geschichte der Kohlenhydratfermente.* Die Mitteilung des Vfs. bezieht sich auf die Gärung durch den *„fadenförmigen Bacillus“* von PASTEUR, der fast ausnahmslos alle obergärigen Biere bei Sommertemperatur überfällt. Die Krankheit der Biere und Weine, bekannt unter dem Namen des Umschlagens, ist nichts anderes, als eine Reihe von Veränderungen durch die chemischen Wirkungen mehrerer von einander verschiedener Fermente; aber immer ist PASTEUR's Fadenbakterium vorherrschend und verleiht der Krankheit die besonderen Eigentümlichkeiten. Vf. nennt den Bacillus „Saccharobacillus pastorianus“. Das mit ihm infizierte Bier verliert allmählich den Glanz, zeigt beim Bewegen zartfädige Wellen, die durch das Aufsteigen des Nd. veranlaſst werden, und erhält einen unangenehmen Geschmack und Geruch. Der Saccharobac. past. entwickelt sich nur sehr kümmerlich auf Nährgelatine, die gewöhnlich zur Hefereinkultur verwendet zu werden pflegt, in Fleischwassergelatine erfolgt gar keine Entw. Dagegen gelingt seine Isolierung leicht auf Bier, das bei verhältnismäſsig niederer Temperatur mit Gelatine versetzt und pasteurisiert wird, oder auf Würzegelatine, der bei 30° ein wenig A. zugesetzt ist. Die Entw. der Kolonien geht nur sehr langsam vor sich. Zunächst konnte Vf. sich durch direkte Verss. an Bier und Würze, die mit dem Saccharobac. past. infiziert waren, überzeugen, daſs derselbe wirklich die Ursache des Umschlagens der Biere ist. Der Saccharobac. lebt sowohl aërob, wie anaërob; das am besten ihm zu-

sagende Medium ist die nicht gehopfte Würze; je mehr letztere gehopft wird, um so mehr widersteht sie dem Umschlagen. Bier ist ebenfalls widerstandsfähig gegen den Bacillus, wenn seine Acidität weniger als 3 ccm $^1/_{10}$N.-Kalilauge pro 100 beträgt. Auch Fll., wie Wein, Obstmost, Rübensaft, zuckerhaltige Absude von Malzkeimen oder Hefe, Fleischbrühe mit Zucker, Peptonlsgg. und dergl. werden von ihm zers., sobald deren Acidität eine bestimmte Grenze nicht überschreitet. Die Säure kann mitunter bis auf 16,5 ccm pro 100 steigen. In reinen Minerallsgg. gedeiht der Saccharobac. nur sehr kümmerlich.

Temperaturen zwischen 55—60° C. töten den Bacillus. Obwohl er in der Regel in schwachsauren Lsgg. lebt, so zieht er doch eine neutrale oder schwach alkalische Nährlsg. vor. Die gröfste Menge Milchsäure, welche er noch zu ertragen vermag, wurde zu 2,7 g in 100 ccm Fl. bestimmt. Die schweflige Säure, Salicylsäure, das Saccharin und die Hopfenextrakte üben auf den Saccharobac. bei gewissen Konzentrationen einen nachteiligen Einfluſs aus; CO_2, NaCl und A. haben nur eine geringe oder gar keine Wirkung auf ihn. Bei Ggw. von Saccharomyces cerevisiae macht sich das Leben und die Wirkung des Saccharobacillus nicht bemerkbar; die verschiedenen parasitischen Bakterien, welche in der Würze und in dem Biere vorkommen, scheinen sich gegenseitig zu beeinträchtigen. Der Saccharobacillus zerlegt die Kohlehydrate in gewöhnliche Milchsäure, Essigsäure und A., neben geringen Mengen von Ameisensäure, sowie von anderen Homologen derselben u. höheren Alkoholen (Amylalkohol). Bei der Bildung der relativen Menge dieser Verbb. ist die Zus. des Nährbodens von groſsem Einflusse. Die Säuren verursachen das Ausfällen einer N-haltigen Substanz. Der Saccharobac. ist verschieden von mehreren Fermenten der „Kalksalze mit organ. Säuren" (Milchsäurefermente), hat aber einige Ähnlichkeit mit gewissen niederen Organismen in verdorbenen Weinen. Seine Kulturflüssigkeiten geben nicht die Indolreaktion, wie dies der Milchsäurebacillus (Kitasato, **90**. I. 432) thut. (BBlg. **47**; ZBr. **15**. 340—42. 347—48. 358—60. 363—65. 371—75.) Proskauer.

Louis Weibel, *Einiges über die Zusammensetzung des Würzeextraktes.* Die Abhandlung richtet sich gegen die Publikation von Elion (**90**. II. 182. 183; **91**. II. 281). So schlieſst Elion, daſs der durch Gärung verschwundene Stoff ganz oder fast ganz aus Maltose bestehe, daſs die anderen Zuckerarten (Dextrose, Lävulose und Saccharose) in so geringer Menge vorkommen, daſs sie füglich vernachlässigt werden könnten. Dagegen hält Vf. aufrecht, daſs 25% des gärfähigen Würzeextraktes aus Kohlehydraten bestehen, die verschieden sind von der Maltose, und daſs bei der Gärung — übereinstimmend mit Bau — eine scheinbare Dextrinzunahme statthat. Je nach dem Mälzungs-, Darr- und Maischverfahren, sowie dem Hopfenkochen, endlich noch je nach der Malzausbeute und der Gerstenart verändern sich die Zuckerarten in ihrem prozentualen Verhältnisse im Würzeextrakt. Auch jene Behauptung ist unrichtig, wonach Glukose neben Maltose im Würzeextrakt nicht in erheblicher Menge vorkommen könne, weil dies sonst Elion's Methode angeben würde; dies kann aber deshalb nicht stattfinden, weil im Würzeextrakt noch Rohrzucker vorhanden ist. Da dieser Zucker die Fehling'sche Lsg. selbst in Ggw. von Dextrose nur wenig reduziert, so wirkt er der anwesenden Dextrose entgegen, und zwar in der Weise, daſs für das Gemenge dieser beiden Zucker ein Reduktionsvermögen resultiert, das um etwas höher ist, als dasjenige der Maltose. Aus einem analogen Grunde findet man mit der sog. Dextrosemethode Elion's die scheinbare Quantität der aus Nichtmaltose gebildeten Dextrose am Ende der Gärung gröſser als vor derselben. Von der Ggw. von Rohrzucker im Würzeextrakt kann man sich leicht mittels des von O'Sullivan angegebenen Verf. überzeugen. Der Rohrzucker wird bald nach dem Anstellen von der Hefe invertiert; es findet noch vor der Gärung eine erhebliche Zunahme an Zucker und damit an Extrakt statt, und letztere ist ziemlich erheblich bei der Gärung. Ferner ist auch die Bezugnahme Elion's auf seine Tabelle der

Extraktbestimmung nicht zutreffend, denn dieselbe zeigt noch erheblich niedrigere Extraktwerte, als die BALLING'sche und die Tabellen von SALOMON für Dextrose u. Maltose. Durch einen neuen Vers. konnte sich Vf. wieder überzeugen, dafs im Anfang der Gärung ein Zucker vergärt, der ein sehr hohes Reduktionsvermögen u. ein geringes Drehungsvermögen besitzt, und dafs diese beiden Eigenschaften der in verschiedenen Gärstadien verschwundenen Extraktmengen erheblichen Schwankungen unterworfen sind. Bei der Gärung findet dann eine Extraktzunahme durch Hydratation um 5—6% des Würzeextraktes statt. Sobald die Glukosen vergoren sind, kommt ein Zucker an die Reihe, der sich seinem Reduktions- und Polarisationsvermögen nach als Maltose erweist; an einem bestimmten Tage, der vielleicht mit dem Zurückgehen der Kräusen zusammenfällt, scheint ein Zucker zu vergären, der ein auffallend niedriges Reduktions- und Drehungsvermögen hat, nachher vergärt wohl allmählich die Isomaltose. Das Polarimeter verdiene schliefslich nicht die geringe Beachtung, die ELION demselben schenke. (ZBr. **15**. 355—58. 365—69. 375—79. Sept. u. Okt. [Juli] Bar-le-Duc.) PROSKAUER.

R. Ed. Liesegang, *Reaktionen der organischen Entwickler.* Für die qualitative Unters. der Entwickler giebt der Vf. folgenden Gang an:

A. Auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht violette oder rotbraune Färbung: Paramidophenol, Gallussäure, Pyrogallol.

Mit Ferricyankalium entsteht:

a. Intensiv violette Färbung: Paramidophenol.

b. Hellgelbe Färbung oder Farblosigkeit: Gallussäure oder Pyrogallol.

1 Silbernitrat ruft schwarzen Nd. hervor: Pyrogallol.

2 Silbernitrat giebt keine Rk.: Gallussäure.

B. Eisenchlorid giebt keine Färbung mit Metol, Eikonogen u. Hydrochinon.

Mit Ammoniumvanadat färben sich karmin oder violett Metol und Eikonogen, Hydrochinon bleibt farblos. Übermangansaures Kali

1 giebt tiefgelbbraune Farbe mit Eikonogen,

2 giebt langsam intensiv rote Farbe mit Metol.

(PhotA. **33**. 276—78. 16/9.) BODLÄNDER.

Ferd. Fischer, *Zur Beurteilung der Feuerungen.* (Forts. v. **92**. II. 682.) Nunmehr berichtet Vf. über eigene Verss. und beschreibt die Versuchsanstellung bei Benutzung seines Kalorimeters. — Zur *Darstellung des O* benutzt Vf. keine O-Bomben von ELKAN, sondern stellt denselben aus $KClO_3$ (mit 10% MnO_2 gemischt) in gewöhnlichen halbweisen Kochflaschen her, welche in einen kleinen Ofen eingesetzt werden. — Die *Proben* werden in die Form 8—12 mm hoher und 13 mm dicker Cylinder gebracht. Holzkohle wird aus einem Stück geschnitten, Holz wird durch Sägen oder Raspeln zerkleinert, Torf wird gröblich zerstofsen, Braunkohle und Steinkohle gepulvert und dann gepreſst. Als Presse dient eine dem Diamantmörser sehr ähnliche Vorrichtung unter Zuhilfenahme einer Kopierpresse. Die Probecylinder werden bei 110° getrocknet (ohne N-Strom). — Des weiteren beschreibt Vf. die Konstruktion und Handhabung des Kalorimeters, über das früher mehrfach berichtet wurde (**90**. II. 850). Schluſs folgt.) (ZAng. 1892. 541—43. Göttingen.) HEFELMANN.

David H. Browne, *Notizen über Silicium in Giefsereiroheisen.* Der Vf. berichtet über Beobachtungen, die er über den Einfluſs des Siliciumgehaltes von Giefsereiroheisen auf dessen Aussehen und Eigenschaften gemacht hat. Die Beobachtungen beanspruchen keine allgemeine Geltung, sondern beziehen sich nur auf die Erzeugnisse eines bestimmten Hochofenwerkes. (JACh. **6**. 452—67. Aug.) BODL.

Schluſs der Redaktion: den 18. Oktober 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. Nr. 19. 9. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Landolt und **Hans Jahn**, *Über die Molekularrefraktion einiger einfacher organischer Verbindungen für Strahlen von unendlich grofser Wellenlänge.* Es wurden bei einer Anzahl organischer Verbb. die Dielektrizitätskonstanten in der Weise gemessen, dafs die Ablenkung der Nadel eines kleinen Elektrometers bestimmt wurde, der einmal mit der zu untersuchenden Substanz, sodann mit einer Normalsubstanz von bekannter Dielektrizitätskonstante (Metaxylol) beschickt war. Gleichzeitig wurden die Brechungskoeffizienten der untersuchten Stoffe für eine Anzahl Linien des Spektrums ermittelt.

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie mufs die Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante $\sqrt{k}$ gleich dem Brechungskoeffizient A für sehr lange Wellen sein, der mittels der CAUCHY'schen Formel extrapoliert wurde; diese Beziehung traf zu für die drei untersuchten Paraffine, während bei den ungesättigten u. aromatischen KW-stoffen $\sqrt{k} > A$ war (um ca. $^1/_2$—2 Einheiten der ersten Dezimale).

Berechnet man die Molekularrefraktion für unendlich grofse Wellen aus der Formel $\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{M}{d}$, so ergiebt sich ein erheblich gröfserer Einfluſs der Konstitution, wie bei den mittels der Brechungsexponenten für sichtbares Licht berechneten Molekularrefraktionen; z. B. kann der von BRÜHL aufgestellte Satz, dafs stellungsisomere Verbb. gleiche Refraktion besitzen, für die dispersionsfreien Brechungsvermögen nicht zutreffend sein; vielmehr meinen Vff. einen bedeutenden und wahrscheinlich gesetzmäfsigen Einfluſs der gegenseitigen Stellung der Substituenten konstatieren zu können. Ausnahmslos besitzt die Verb., deren Bau von der höchsten Symmetrie ist, das kleinste molekulare Brechungsvermögen (berechnet aus der Dielektrizitätskonstante), und zwar nicht nur bei den KW-stoffen, sondern auch bei ihren Chlorsubstitutionsprodd. u. bei den Estern.

Ganz abnorme Resultate lieferten die Alkohole, bei denen $\sqrt{k}$ 3—4 mal gröfser sich ergab als A. Die Vermutung, dafs hier die (nicht ganz unbeträchtliche! d. Ref.) elektrische Leitfähigkeit die Messung der Dielektrizitätskonstanten beeinfluſst, diskutieren Vff. nicht. Die Zunahme der dispersionsfreien Molekularrefraktion in der homologen Reihe der Alkohole beträgt angenähert dreimal so viel als bei den KW-stoffen; im Lichte der CLAUSIUS-MOSOTTI'schen Theorie ist nun aber jene Molekularrefraktion ein Mafs des Molekularvolums, wodurch Vff. zu dem Schlusse kommen, dafs die die flüssigen Alkohole konstituierenden Molekularaggregate aus dreimal so vielen einfachen Molekülen bestehen, als die Molekularaggregate in den fl. KW-stoffen (? d. Ref.). (ZP. **10**. 289—320. 20/9. Berlin. II. Chem. Lab.) NERNST.

E. Wiedemann, *Über Neutralisationswärmen.* Als einer der Haupterfolge der Dissociationshypothese ist die Erklärung der Thatsache betrachtet worden, dafs die Neutralisationswärmen der verschiedenen Säuren mit derselben Basis unabhängig von der Basis nahezu die gleichen sind, nämlich 137 Cal. (**89**. I. 247). Wenn in sehr verd. Lagg. in der Chlorwasserstoffsäure und dem Chlorkalium das Chlor durch Br ersetzt wird, so ist in beiden Fällen die auftretende Wärmetönung die gleiche. „Der

Unterschied der Arbeiten, die geleistet werden müssen, um Chlor vom Kalium und Brom vom Kalium zu trennen, ist gerade so groſs, wie der entsprechende Arbeitsunterschied bei den Wasserstoffverbb.“ Aus diesem Satze folgt, auch ohne Annahme freier Ionen, daſs die Neutralisationswärme von HCl und HBr die gleiche ist. Die Betrachtung der Wärmetönung bei der Bildung von Salzen in Lgg. führt nach der alten Anschauung zu Resultaten, die vollkommen in Übereinstimmung stehen mit denjenigen, die bei der Bildung von festen Salzen beobachtet werden. Ein Heranziehen der Dissociation erscheint deshalb nicht nötig. Aus den Verss. über die Veränderung der Neutralisationswärmen mit der Temperatur zieht ARRHENIUS (**89**. I. 247) den Schluſs, daſs die Dissociationswärme des W., die bei 21,5° C. 13,520 Cal. beträgt, für jeden Grad um 43 Cal. abnehme; sie würde also 0 sein bei t°, wenn 13,520—43 (t—21,5) = 0 ist, d. h. bei ca. 335,5°. Ist die Dissociationswärme Null, so ist der Körper vollkommen zerfallen. Die Zersetzungstemperatur des W. liegt aber nicht schon bei 335°, sondern erst bei 2000°. (Sitz. Ber. Physik.-med. Soc. Erlangen. **24**. 54—56.) PROSKAUER.

Robert Behrend, *Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen. II.* Als ein weiteres Beispiel für die vom Ref. (**89**. I. 677) gegebene Theorie des Einflusses von Dissociationsprodd. auf die Löslichkeit einer sich dissociierenden Verb. (vgl. **92**. I. 947) hat Vf. die Löslichkeit von Phenanthrenpikrat bei Ggw. von Phenanthren oder Pikrinsäure gemessen; als Lösungsmittel diente absoluter A. Nach der Theorie muſs das Prod. der aktiven Massen von Phenanthren u. Pikrinsäure konstant sein; diese Folgerung zeigte sich aber nur annähernd bestätigt, weil, wie Vf. erkannte, zwei Nebenumstände störend wirken; erstens ist Phenanthrenpikrat in A., nicht vollständig, sondern nur zum gröſsten Teile dissociiert, und zweitens bildet das Phenanthren in der Lsg. gröſsere Molekülkomplexe. Durch weitere Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung vermochte Vf. jedoch diesen Nebenumständen Rechnung zu tragen und gelangte so zu folgender Tabelle, welche einen vollständigen Überblick über den Gleichgewichtszustand liefert, der sich in einer alkoholischen Lsg. herstellt, die Pikrinsäure und Phenanthren in den verschiedensten Mengenverhältnissen enthalten. Die Zahlen bedeuten g Substanz in 100 g der Lsg.:

t	Pikrinsäure	Phenanthren	Pikrat u	Pikrinsäure in Form des Pikrates	Pikrinsäure dissociiert u_1	Phenanthren in Form des Pikrates	x Phenanthren polymolekular	ξ Phenanthren monomolekular	$u_1 \cdot \xi$	$\xi^3 : x$
12,3°	0,354	2,770	0,173	0,097	0,257	0,076	0,688	2,007	0,516	11,32
„	0,409	2,141	0,173	0,097	0,312	0,076	0,430	1,635	0,516	10,70
„	0,534	1,413	0,173	0,097	0,437	0,076	0,157	1,180	0,516	10,41
„	0,912	0.709	0,173	0.097	0,815	0,076	0,020	0,611	0,598	10,40
17,5°	1,051	0,817	0,220	0,124	0,927	0,096	0,032	0,689	0,639	10,26
„	1,159	0,751	0,220	0,124	1,035	0,096	0,024	0,631	0,653	10,47
„	1,285	0,682	0.220	0,124	1,161	0,096	0,018	0,568	0,660	10,17
„	2,448	0,371	0,220	0,124	2,324	0,096	0,002	0,273	0,634	10,17
„	6,150	0,195	0,220	0,124	6,026	0,096	0,001	0,098	0,591	9,35

Das in der vorletzten Kolumne verzeichnete Prod. von monomolekularem Phenanthren und Pikrinsäure ist konstant, und zwar im ganzen Intervall von der mit Phenanthren gesättigten Lsg. einerseits bis zu der mit Pikrinsäure gesättigten Lsg. andererseits. Das Phenanthren ist, so weit es sich polymerisiert, in Gestalt trimolekularer Komplexe in der Lsg. vorhanden; dies beweist die Konstanz der in der

letzten Kolumne verzeichneten Werte und liefs sich überdies durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von BECKMANN bestätigen. — Eine Diskussion der von BECKMANN (**91**. I. 120) erhaltenen Zahlen ergab schiefslich, dafs bei vielen Stoffen eine Polymerisation zu gröfseren Komplexen wahrscheinlich ist. (ZP. **10**. 265—83. 16/8. Leipzig. I. Chem. Lab.) NERNST.

Richard J. Holland, *Über die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters.* Gleichzeitig mit dem Vf. hat ARRHENIUS diese Frage behandelt, der als Nichtleiter in den meisten Fällen Lösungsmittel der in den wss. Lagg. enthaltenen Salze benutzte. Vf. hat dagegen nur solche Nichtleiter angewendet, welche für sich die gebrauchten Salze nicht l. Als Lösungsmittel diente reiner Methylalkohol. Die Resultate der Unters. sind folgende: 1. Die Leitfähigkeit wird durch Zusatz eines Nichtleiters vermindert, und zwar ist die Verminderung der Menge des zugedachten Nichtleiters proportional. — 2. Die Verminderung der Leitfähigkeit variiert je nach der Natur des gel. Salzes u. des Nichtleiters. Der Reihe nach vermindern Bzl., Toluol, Xylol und Terpentinöl die Leitfähigkeit immer stärker. — 3. Die graphisch dargestellten molekularen Leitfähigkeiten geben gerade Linien. — Es lassen sich auch andere Regelmäfsigkeiten, die bei wss. und alkohol. Lagg. in Erscheinung treten, hierbei leicht erkennen: z. B. Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur etc. (B. **25**. 2726—27. 19/9. [13/8.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

E. A. Schneider, *Über einen Fall der festen Lösung.* Bei der Bestimmung von Schwefelsäure bei Ggw. von Eisensalz geht nach JANNASCH und RICHARDS Eisen in Gestalt von Ferrisulfat in den Bariumsulfatniederschlag mit. Vf. deutet diese Erscheinung dahin, dafs hier ein isomorphes Gemenge, d. h. eine feste Lsg. ausfällt. Versuche des Vfs. zeigten, dafs die Menge des mitgerissenen Ferrisulfats direkt proportional der Menge des erzeugten Bariumsulfats ist und dafs, nachdem Maximum der Aufnahmefähigkeit eingetreten, Ggw. eines Überschusses an Eisensalz ohne Einfluſs ist; es scheint sich also eine Eisensulfat gesättigte Lsg. zu bilden, bei der Bariumsulfat die Rolle des Lösungsmittels spielt. (ZP. **10**. 425—29. 20/9. [Juni.] Washington.) NERNST.

F. Stohmann, *Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen.* Vf. giebt eine Fortsetzung der schon früher (**90**. II. 939) von ihm gegebenen tabellarischen Zusammenstellung der Verbrennungswärmen mit Litteraturnachweisen. (ZP. **10**. 410—24.) SACHSSE.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen. 28. Abhandlung* (vgl. **92**. II. 28). **F. Stohmann** und **H. Langbein**, *Isomere Allyl- und Propenylverbindungen.* Aus den bisherigen Unterss. des Vfs. u. seiner Mitarbeiter sind folgende Thatsachen erwiesen: 1. Bei isomeren Säuren haben diejenigen, welche die gröfste chemische Affinität besitzen, zugleich den höchsten Wärmewert. 2. Bei stellungsisomeren Verbb. haben die o-Verbb. stets einen höheren Wärmewert als die m- u. p-Verbb.; der der m-Verbb. ist in der Regel etwas höher als der der p-Verbb. 3. Der Wärmewert liegt in umgekehrter Richtung wie der F. 4. Von Säuren, Estern etc., welche in einer labilen u. stabilen Form auftreten, hat jedesmal die labile Form den höchsten Wärmewert und geht unter Energieverlust in die stabile Form über. Da nun von EYKMAN die Beobachtung gemacht ist, dafs gewisse Äther der Allylphenole, Methylchavicol, Eugenol, Safrol, Apiol mit Leichtigkeit in die isomeren Propenylverbb. umgewandelt werden können, von denen also erstere den labilen, letztere den stabilen Zustand darstellen, so sahen sich Vf. veranlafst, diese Körper auf ihren Wärmewert zu untersuchen, da auf Grund der früheren Erfahrungen zu erwarten war, dafs auch hier die labilen Körper unter Energieverlust in die stabilen Formen über-

gehen würden. Die Resultate dieser Untersuchung stellen Vff. in folgender Tabelle übersichtlich zusammen:

		Mol.-Gew.	Wärmewert Vol. konst. pro g cal.	Wärmewert konst. pro g Cal.	Wärmewert Druck konst. Mol. Cal.	Bildungswärme Cal.	Aggregatzustand
Allylderivate.							
Methylchavicol	$C_{10}H_{12}O$	148	9010,5	1333,6	1335,1	18,9	flüssig
Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7839,7	1285,7	1286,9	67,1	„
Eugenolacetat	$C_{12}H_{14}O_3$	206	7268,6	1497,3	1498,5	112,5	fest
Eugenolbenzoat	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7700,7	2063,8	2065,3	84,7	„
Betelphenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7839,4	1285,7	1286,9	67,1	flüssig
Betelphenolbenzoat	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7701,2	2063,9	2065,4	84,6	fest
Methyleugenol	$C_{11}H_{14}O_2$	178	8188,9	1457,6	1459,1	57,9	flüssig
Safrol	$C_{10}H_{10}O_2$	162	7677,6	1243,8	1244,7	40,3	„
Apiol	$C_{12}H_{14}O_4$	222	6751,0	1498,7	1499,6	111,4	fest
Propenylderivate.							
Anethol	$C_{10}H_{12}O$	148	8937,1	1322,7	1324,2	29,8	fest
Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7786,0	1276,9	1278,1	75,9	flüssig
Isoeugenolacetat	$C_{12}H_{14}O_3$	206	7222,3	1487,8	1489,0	122,0	fest
Isoeugenolbenzoat	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7666,4	2054,6	2056,1	93,9	„
Methylisoeugenol	$C_{11}H_{14}O_2$	178	8126,3	1446,5	1448,0	69,0	flüssig
Äthylisoeugenol	$C_{12}H_{16}O_2$	192	8338,9	1601,1	1602,9	77,1	fest
Isosafrol	$C_{10}H_{10}O_2$	162	7614,8	1233,6	1234,5	50,5	flüssig
Asaron	$C_{12}H_{16}O_3$	208	7573,5	1575,3	1576,8	103,2	fest
Isoapiol	$C_{12}H_{14}O_4$	222	6703,3	1488,1	1489,0	122,0	„
Anisol	C_7H_8O	108	8375,5	904,6	905,5	28,5	flüssig

Abgeleitete Resultate. 1. *Isomerie.* 1. Eugenol und Betelphenol, die sich nur durch die Stellung der Methoxyl- u. Hydroxylgruppe von einander unterscheiden, haben genau den gleichen Wärmewert. 2. Der Wärmewert der isomeren Allyl- und Propenylverbb. ist wesentlich verschieden, und zwar derart, daſs die Allylverbb. regelmäſsig einen erheblich höheren Wärmewert besitzen als die Propenylverbb. Sämtliche Beobachtungen bestätigen daher die oben ausgesprochene Voraussetzung, daſs die labilen Allylverbb. einen höheren Energiegehalt besitzen als die stabilen Propenylverbb. Da hier die Oxybenzoläther und deren Benzoate und Acetate ein ganz gleiches Verhalten zeigen, u. da ein ganz gleiches Verhalten bei allen bislang untersuchten isomeren Säuren, ferner bei den isomeren Glyceriden beobachtet worden ist, so läſst sich das allgemeine Gesetz ableiten: Isomere Körper, welche in einer labilen und einer stabilen Form auftreten, gehen unter Energieverlust in die stabile Form über. Diese Vermutung findet eine weitere Bestätigung in dem Verhalten isomerer Zuckerarten, worüber die 26. Abhandlung **92.** I. 846 zu vergleichen ist. 3. Die labilen Allylverbb. besitzen ein geringeres D. und geringeres Refraktionsvermögen als die stabilen Propenylverbb. Diese Thatsachen sind durch die oben erwähnten Unterss. von EYKMAN (**90.** I. 901) erwiesen worden. 4. Die labilen Allylverbb. haben einen tiefer liegenden F. als die stabilen Propenylverbb. 5. Labile Säuren haben, entsprechend ihrem höhere Gehalte an Gesamtenergie, gröſsere chemische Energie als die stabilen Säuren (vgl. **90.** I. 80).

2. *Bildungswärmen.* a. Reaktion: $-H + OH$. Die Vertretung des H durch Hydroxyl ist von Vff. bereits mehrfach ermittelt (vergl. **92.** I. 848). Von den hier vorliegenden Körpern sind Methylchavicol und Eugenol (beide flüssig) und Anethol (fest) und Isoeugenol (flüssig) mit einander zu vergleichen. Die hier gefundenen Werte der Hydroxylgruppe stimmen völlig mit den früheren Beobachtungen überein.

b. **Reaktion**: $-H + CH_2.CH:CH_2$ und $-H + CH:CH.CH_3$. Der Vertretungswert der Allylgruppe beträgt 429,6 Cal., der der Propenylgruppe 418,7 Cal. Hiernach ergeben sich für die substituierten Oxybenzole, die als die Muttersubstanzen der in dieser Abhandlung betrachteten Körper anzusehen sind, folgende Werte:

Allylphenol $C_9H_{10}O$	1162,1 Cal.	Propenylbrenzkatechin	1103,9 Cal.
Propenylphenol $C_9H_{10}O$	1151,2 Cal.	Propenylpyrogallol	1057,7 Cal.
Allylbrenzkatechin $C_9H_{10}O_2$	1114,8 Cal.		

3. *Ätherbildung.* Die Bildung von Äthern aus Phenolen und einsäurigen Alkoholen der aliphatischen Reihe haben Vf. schon früher (87. 106) studiert. Während nach diesen Unterss. die Bildung der Phenoläther regelmäfsig endotherm, unter Bindung von ca. 6 Cal. verläuft, ergiebt sich aus den Zahlen der vorliegenden Unters., denen Vff. gegenüber den früheren unbedingt den Vorzug geben, dafs der Prozefs auf der Grenze der endothermen und exothermen Vorgänge steht. Betrachtet man den Mittelwert sämtlicher Beobachtungen, —0,6 Cal., als durchschnittlich der Bildungswärme der Äther entspechend, so lassen sich die Verbrennungswärmen sämtlicher hierher gehöriger Verbb. berechnen. Die berechneten Werte sind sämtlich eine Kleinigkeit niedriger als die gefundenen, und es ist daher wahrscheinlich, dafs der Mittelwert 0,6 Cal. etwas zu gering ist. Setzt man denselben dem Durchschnitte der beiden ersten Beobachtungen entsprechend mit —2,0 Cal. ein, so ergiebt sich fast absolute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Befund.

4. *Esterbildung.* Die Bildung der Benzoësäure- u. der Essigsäureester der hierher gehörenden Verbb. ist ein endothermer Prozefs.

5. *Reaktion.* $-H + O.CH_3$. Safrol u. Isosafrol unterscheiden sich vom Apiol und Isoapiol durch Ersatz von zwei Atomen H durch je eine Methoxylgruppe. Der mittlere Wert der Rk. für ein Atom H beträgt 127,6 Cal., aus dem, wie Vff. zeigen, sich die Werte für andere Verbb. in fast völliger Übereinstimmung mit den Thatsachen ableiten lassen, so z. B. der Wert für Benzol aus dem Phenylmethyläther, $C_6H_5.OCH_3$, die Werte für Allyl- und Propenylbenzol aus Methylchavicol, bezw. aus Anethol.

6. *Wärmewert des Methylenalkohols,* $CH_2(OH)_2$. Derselbe kann aus dem des Safrols u. Isosafrols abgeleitet werden. Safrol ist der Methylenäther des Allylbrenzkatechins, Isosafrol des Propenylbrenzkatechins. Man hat nur die Annahme zu machen, dafs die Bildung des Ä. aus dem zweiwertigen Methylenalkohol gleich der Rk. sei, bei welcher 2 Mol. Äther aus einwertigen Alkoholen entstehen, um aus den bekannten Wärmewerten des Äthers und des Dioxybenzols den unbekannten Wert des Alkohols abzuleiten. Vff. finden auf die angedeutete Weise für Methylenalkohol 129,0 Cal. Der Wärmewert des nächsten Homologen des Äthylenglykols ist 281,7, es ergiebt sich also für CH_2 der Wert von 152,7 Cal., der in vollem Einklange mit dem bei den ersten Gliedern homologer Reihen beobachteten Werte steht.

7. *Wärmewert der Allylalkohole.* Auf Grund der Rk. $-H + C_3H_5 = 429,6$ Cal. läfst sich der Wärmewert einer Reihe von Allylalkoholen der aliphatischen Reihe berechnen. Da der Wert dieser Alkohole von Louguinine direkt ermittelt ist, so ist die Rechnung mit dem Befund vergleichbar. Vff. berechnen die Werte für Allylalkohol, Allyldimethylcarbinol, Diallylmethylcarbinol und Allyldipropylcarbinol und finden, dafs sich die berechneten zu den gefundenen Werten im Mittel wie 99,23 : 100 verhalten.

8. *Hydrierung der Allyl- und Propenylgruppe.* Beide Gruppen gehen durch Addition von zwei Atomen H unter Lsg. der Äthylenbildung in die Propylgruppe über. Zum Studium des thermischen Wertes dieser Rk. war bisher nur der Übergang vom Allylalkohol zum Propylalkohol nach Louguinine verfügbar. Man hat

die Differenz zwischen Allylalkohol (442,7 Cal.) u. Propylalkohol (480,3 Cal.) = 37,6 Cal. Zu einem ganz ähnlichen Werte gelangt man durch Vergleich des Vertretungswertes der Allylgruppe (429,6 Cal.) mit dem der Propylgruppe (469,8 Cal.), Differenz 40,2 Cal. Vergleicht man dagegen den Wert der Propenylgruppe mit dem der Propylgruppe, so muſs man zu einem abweichenden Resultate kommen, da ja der Wert der Allyl- und Propenylgruppe um rund 10 Cal. verschieden ist. Wie zu erwarten, verläuft die Hydrierung der Propenylgruppe unter Ansammlung eines weit gröſseren Energiegehaltes: $-H + CH : CH.CH_3$ 418,7 Cal., $-H + CH_2CH_2.CH_3$ 469,8 Cal., Differenz 51,1 Cal.. (Sitzungsber. d. Kgl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. math.-phys. Kl. 1892. 307—39. [1/8.*].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

H. L. Wells u. **H. L. Wheeler**, *Über Pentahaloide der Alkalimetalle nebst ihrer Krystallographie von* **S. L. Penfield**. (ZAnorg. **2**. 255—63. — C. **92**. II. 349.) ARENDT.

Heinrich Biltz, *Über die Gasdichte der Halogenwasserstoffsäuren bei niederer Temperatur*. Ein mit kapillaren Zu- u. Ableitungsröhren versehenes Glasgefäſs wurde nacheinander mit dem zu untersuchenden Gase u. mit Luft gefüllt und die Mengenverhältnisse beider (titrimetrisch, bez. volumenometrisch) ermittelt (Verfahren von V. MEYER und H. GOLDSCHMIDT). HCl wurde bei —77,1, HBr bei —15 u. —30, HJ bei —17 u. —25° untersucht. Die Versuchsfehler betrugen mehrere Prozente; innerhalb der gleichen Grenze lagen die Abweichungen der gefundenen DD. vom Normalwerte, so daſs aus diesem Beobachtungsmaterial kein Schluſs gezogen werden kann, ob diese Säuren bei niederer Temperatur komplexe Moleküle zu bilden beginnen. Jedenfalls aber findet nicht entfernt eine Polymerisation statt wie bei HF. (ZP. **10**. 354—62. 20/9. Lab. Greifswald.) NERNST.

Ed. Hirschsohn, *Über eine Selbsterhitzung des gepulverten Arsenmetalls*. Gepulvertes, etwas feuchtes Arsen, welches über Nacht in einem Papierbeutel aufbewahrt worden war, hatte sich von selbst stark erhitzt, so daſs das Papier geschwärzt wurde, u. ein Teil des Arsentrioxyds sublimierte. (PRu. **31**. 612—13. 27/9.) BODL.

Thos. B. Stillman, *Cyannatrium als Bestandteil von Cyankalium*. Die Cyanbestimmung eines technischen Cyankaliums ergab bei Umrechnung auf Cyankalium 105,87%. Die Ursache lag in einer Beimengung von 17% Cyannatrium zu 83% Cyankalium. (JACh. 467—69. August.) BODLÄNDER.

M. Carey Lea, *Über Silberhemisulfat*. Oxysalze des Silberhemioxyds sind bisher noch nicht bekannt. Es gelang dem Vf., durch Einw. einer mit H_2SO_4 versetzten Lsg. unterphosphoriger Säure auf das Nitrat, Phosphat oder Carbonat von Silber eine Verb. gleicher Mol. Silbersulfat und Silberhemisulfat darzustellen. Die Einw. auf das Nitrat ist zu schnell, die auf das Phosphat zu langsam, u. es eignet sich die Einw. auf das Carbonat am besten zur Darst. des Salzes. Eine Lg. von 40 g Silbernitrat wird durch einen Überschuſs Alkalicarbonat gefällt und gewaschen. Der feuchte Nd., welcher von Chloriden völlig frei sein muſs, wird mit einer mit 4 ccm H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von 100 g Natriumhyphosphit in 650 ccm W. behandelt, die man zur Entfernung des Chlors vorher mit etwas Silbernitrat versetzt und nach 24-stündigem Stehen filtriert hat. Man rührt beständig und giebt nach 6 Min. noch 6 ccm H_2SO_4 zu; nach 20—25 Min. zeigt sich das Ende der Rk. durch eine bläulich-schwarze Haut von reduziertem Silber auf der Oberfläche der Fl. Man unterbricht die Rk. durch Neutralisation mit Alkalicarbonat, wäscht den Nd. mehrmals durch Dekantation u. fügt eine Lsg. von 1 Vol. HNO_3, D. 1,42, in 3 Vol. W.

in doppelter Menge vom Volum des Nd. hinzu. Nach einiger Zeit erfolgt Gasentwickelung ohne Erwärmung; man läfst 3—4 Stunden stehen, gieſst die Säure ab, wäscht durch Dekantieren und wiederholt diese Behandlung des Nd. dreimal. Dann wäscht man den Nd. durch mehrmaliges Aufgieſsen von h. W. und trocknet an der Luft oder bei 100°.

Die Substanz ist hellbraun, an der Luft beständig und verändert die Farbe bei längerer Erwärmung auf 160° in violett. Beim Aufgieſsen von W. auf die Substanz entsteht ein zischendes Geräusch. Die angegebenen Mengenverhältnisse und die Arbeitsweise liefern die besten Ausbeuten an der Substanz. Dieselbe entsteht aber auch unter sehr erheblich variierten Versuchsbedingungen. Oft werden Produkte erhalten, die ganz schwarz sind, wegen der Beimengung von viel reduziertem Silber. Die Behandlung mit HNO_3 entfernt das letztere und giebt ein reines Doppelsalz. Die Substanz ist immer mit etwas Phosphorsäure entsprechend etwa 2% P_2O_5 verunreinigt. Die Analysen ergeben sehr genau die Zus.: $7(Ag_4SO_4.Ag_2SO_4.H_2O_5) + Ag_6PO_4.Ag_6PO_4$. Wahrscheinlich besteht aber keine Molekularverb. von Sulfat mit Phosphat nach konstanten Verhältnissen, sondern nur eine teilweise Vertretung der SO_3 durch P_2O_5.

Die Substanz ist sehr beständig und wird weder durch HNO_3, noch durch Ferrosulfat, welches Silbersulfat augenblicklich reduziert, verändert. Heifse konz. H_2SO_4 ist ohne jede Einw. Durch Erwärmen bis fast auf Rotglut erleidet die Substanz einen Farbenwechsel in lila und rot, der aber beim Abkühlen wieder zurückgeht u. durch erneutes Erhitzen u. Abkühlen beliebig oft wieder hergestellt werden kann. SO_3-Dämpfe entwickeln sich selbst bei Rotglut nicht.

Durch Behandlung mit Kalilauge wird das Doppelsalz nur sehr langsam zers. Es entsteht dabei schliefslich ein Gemenge von gleichen Molekülen Ag_4O und Ag_2O. Bei Behandlung mit HCl oder HBr oder mit Chloriden oder Bromiden tritt die Zers. leichter ein. Das Hemisulfat geht dabei in Hemichlorid oder -bromid über, welches sofort in Chlorid-, resp. Bromid und Silber zerfällt. Es entstehen also aus einem Molekül des Doppelsalzes 4 Mol. Silberhaloid u. 2 Atome Silber, u. dieses Mengenverhältnis wurde durch die Analyse des Umsetzungsprod. bestätigt.

Der Vf. nimmt an, dafs durch die Einw. der H_2SO_4-haltigen unterphosphorigen Säure nicht direkt das Doppelsalz entsteht, sondern ein Gemenge von Sulfat mit mehr Hemisulfat, aus welchem das überschüssige freie Hemisulfat durch HNO_3 entfernt wird, während das mit einem Mol. Sulfat verbundene Hemisulfat beständiger ist und durch HNO_3 nicht angegriffen wird. In gleicher Weise sind auch die Photohaloide, die Verbb. gleicher Moleküle Hemihaloids u. normalen Haloids beständiger, als die Hemihaloide für sich. Wahrscheinlich existieren noch zahlreiche andere Salze des Hemioxyds mit Oxysäuren, und vielleicht beruht auf ihrer Bildung die Schwärzung der Oxydsalze des Silbers durch das Licht. (Sil. [3.] **44**. 322—29. Oktober.) BODLÄNDER.

W. Meyerhoffer, *Über ein neues Doppelsalz des Kupfers und seine Existenzbedingungen in Berührung mit Wasser.* Das neue Doppelsalz hat der Vf. schon 1890 beschrieben (**91**. I. 744) und seine Zus. zu $CuCl_2.LiCl$ bestimmt. Inzwischen hat CHASSEVANT (**92**. I. 153) dasselbe Salz untersucht u. dafür die Formel $2CuCl_2.2LiCl.5H_2O$ aufgestellt. Bei Wiederholung der Reindarstellung und Analyse des Salzes ergab sich, dafs in der That ein Hydrat, aber von der Zus. $CuCl_2.LiCl.2H_2O$ vorliegt. Das Salz scheidet sich nur aus Lgg. aus, die einen grofsen Überschufs von Chlorlithium enthalten. Um solche in Berührung mit W. zersetzliche Verbb. darzustellen, empfiehlt der Vf. die Löslichkeit des Doppelsalzes + der einen u. darauf die Löslichkeit + der anderen Komponente zu untersuchen u. die Komponenten in einem dazwischen liegenden Verhältnis mit W. zu mischen und zur Krystallisation zu bringen. Es enthalten 100 Mol. H_2O in der Lsg., welche gesättigt ist mit:

I			II		
	Doppelsalz + LiCl			Doppelsalz + $CuCl_2.2H_2O$	
Temp.	Mol. $CuCl_2$	Mol. LiCl	Temp.	Mol. $CuCl_2$	Mol. LiCl
14,6°	0,67	30,8	18,3°	4,04	21,0
35,5°	0,90	37,1	34,5°	5,41	20,7
59,8°	1,50	42,8	73,8°	9,96	19,5
98,6°	4,00	50,9	98,5°	14,22	19,4

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde das von Chlorlithiumbeimengung möglichst freie, bei 80° getrocknete Doppelsalz nach dem Vorgange von CHASSEVANT in einer HCl-Atmosphäre erhitzt, der Chlorwasserstoff durch Wasserstoff verjagt und der Gewichtsverlust ermittelt. — Das Doppelsalz ist nicht wie die meisten wasserhaltigen Kupfersalze grün oder blau, sondern granatrot. Daraus glaubt der Vf. schliefsen zu dürfen, dafs das Krystallwasser nicht an das $CuCl_2$, sondern an das Chlorlithium gebunden sei; die Formel des Doppelsalzes sei also: $CuCl_2.LiCl.2H_2O$, die des blauen Cupridikaliumchloriddihydrats dagegen: $CuCl_2.2H_2O.2KCl$. Zur Stütze seiner Annahme führt der Vf. noch an, dafs die Dampfspannung des Lithiumdoppelsalzes sehr gering ist, die des Kaliumdoppelsalzes u. des Kupferchlorids $CuCl_2.2H_2O$ aber sehr grofs. (Die des Hydrats, $LiCl.2H_2O$, ist noch gröfser. D. Ref.) (MCh. **13**. 716—41. Wien. [21/7.*].) BODLÄNDER.

G. Wyrouboff, *Über die Krystallform der Metawolframate. Mit zehn Figuren.* Der Vf. teilt die betreffenden Salze nach dem Gehalt an W. in vier Gruppen, deren Untersuchung als besonders interessant ergab, dafs das Natrium-, das Mangan- und das Kadmiumsalz mit 10 W. (siehe Nr. 13, 14 u. 15) trotz der verschiedenen Wertigkeit der Elemente unter einander isomorph sind, wie sie denn auch Mischlingskrystalle bilden. Ferner sind diese Salze mit 10 W. trotz der verschiedenen Hydratisation mit dem Ammoniumsalz mit 8 W. (siehe Nr. 1) isomorph: auch hierfür konnte durch Darst. von Mischlingssalzen der Beweis erbracht werden. Das krystallographische Detail ergab:

I. *Salze nach der Formel* $R^I_2W_4O_{13}.8H_2O$: 1. $R^I = (NH_4)$; quadratisch mit 1:0,9747. — 2. $R^I = K$; die Krystalle, denen des vorhergehenden Salzes aufserordentlich ähnlich, liefsen sich wegen starker Zerfliefslichkeit nicht messen. — 3. $R^I = Rb$; quadratisch mit 1 : 0,9702. — 4. $R^{II} = Sr$; monoklin mit 1,0556 : 1 : 0,7999 u. ac = 89° 39′. — 5. $R^{II} = Mg$; monoklin mit 0,6763 : 1 : 0,7792 u. ac = 73° 17′. — 6. $R^{II} = Zn$; monoklin mit 0,6626 : 1 : 0,7557; ac = 74° 3′. — 7. $R^{II} = Ni$; monoklin mit 0,6555 : 1 : 0,7464 u. ac = 73° 38′.

II. *Salze nach der Formel* $R^{II}W_4O_{13}.9H_2O$: 8. $R^{II} = Ce$. — 9. $R^{II} = La$. — 10. $R^{II} = Di$; nur von dem letztgenannten Salze liefsen sich mefsbare Krystalle erhalten, die rhombisch mit 0,9736 : 1 : 1,2952 waren.

III. *Salze nach der Formel* $R^{II}W_4O_{13}.9{,}5H_2O$. — 11. $R^{II} = Ba$; rhombisch mit 0,9962 : 1 : 1,507. — 12. $R^{II} = Co$; rhombisch mit 0,9878 : 1 : 1,3764.

IV. *Salze nach der Formel* $R^I_2W_4O_{13}.10H_2O$. — 13. $R^I = Na$; quadratisch mit 1 : 0,9930. — 14. $R^{II} = Mn$; quadratisch mit 1 : 0,9919. — 15. $R^{II} = Cd$; quadratisch mit 1 : 0,9936. — 16. $R^{II} = Ca$; triklin mit 1,007 : 1 : 1,3694; bc = 90° 16′; ac = 91° 2′; ab = 93°. — 17. $R^{II} = Ce$; triklin mit 0,9838 : 1 : 0,5825; bc = 91° 30′; ac = 96° 43′; ab = 92° 34′. — 18. $R^{II} = La$; triklin mit 0,9859 : 1 : 0,5786; bc = 89° 2′; ac = 97° 6′; ab = 93° 50′. — 19. $R^{II} = Di$; die Krystalle sind unmefsbar, doch vermutlich mit denen des Lanthansalzes identisch. (BMfr. **15**. 63 bis 96. 30/7. [14/4.*] Paris.) NIES.

Organische Chemie.

H. Sachse, *Über die Konfigurationen der Polymethylenringe.* Ausgehend von den Annahmen, daſs 1. die vier Affinitätspunkte des Kohlenstoffatoms in den Ecken eines regulären Tetraeders festliegen; 2. die Gleichgewichtslage eines einfach gebundenen C-Atoms diejenige ist, bei der die beiden Tetraederschwerpunkte und der gemeinsame Affinitätspunkt in einer Geraden liegen; 3. daſs die Ablenkungsarbeit, welche bei Einknickung dieser Graden geleistet wird, schneller zunimmt, als die Entfernung der Schwerpunkte abnimmt, sucht Vf. rechnerisch diejenigen Konfigurationen zu ermitteln, für die der Betrag jener Ablenkungsarbeit am geringsten ist. Dabei ergiebt sich, daſs in dieser als „normalen" bezeichneten Konfiguration die den Ring bildenden Kanten der C-Tetraeder, also auch ihre Berührungs- u. Schwerpunkte in derselben Ebene liegen.

Das Hexamethylen soll zwei Normalkonfigurationen besitzen, in denen keine Ablenkungen der Atome vorhanden sind; in der einen, der „symmetrischen", sind alle C-Atome gleichberechtigt, in der zweiten nicht; letztere ist wahrscheinlich die unbeständigere Form. Die symmetrische Form würde zwei verschiedene Monosubstitutionsprodd. zulassen; über die Zahl der bei der unsymmetrischen Form möglichen läſst sich ohne weitere Voraussetzungen über etwaige weitere intramolekulare Wirkungen nichts aussagen. Beide Formen können ineinander ohne Aufhebung irgend einer Bindung übergehen; die Möglichkeit, sie zu erhalten, setzt also voraus, daſs nicht bereits die innere Wärmebewegung des Moleküls ein Umklappen aus der einen in die andere Form veranlaſst. Übrigens behalten die beim Hexamethylen gewonnenen Resultate auch ihre Giltigkeit, wenn Voraussetzungen 1. u. 3. unzutreffend wären, weil diese die Ablenkung von der Gleichgewichtslage betreffen u. eine solche bei den Normalfigurationen jener Verb. nicht vorhanden ist. — Die Einzelheiten der Rechnungen müssen im Original nachgesehen werden. (ZP. **10**. 203 bis 241. 16/8.) NERNST.

Anton Schiffer, *Über die nicht krystallisierbaren Produkte der Einwirkung der Diastase auf Stärke.* Die Arbeit beschäftigt sich mit Unterss. über die Gärfähigkeit der nicht krystallisierbaren Produkte der Einw. von Diastase auf Stärke u. mit der Darst. des Maltodextrins von BROWN und MORRIS, von HERZFELD und sonstiger Dextrine.

Um das Maltodextrin von BROWN und MORRIS zu erhalten, wurden 500 g Kartoffelstärke in 4 l W. verkleistert und bei 60—65° C. unter Umrühren 50 Minuten lang mit 0,416 g Diastase behandelt. Das Drehungsvermögen der Maische war nach dieser Zeit auf $[\alpha]_D = 180°$ gesunken. Nach dem Aufkochen wurde filtriert u. aus dem Filtrate ein bei 152° C. schm. Osazon erhalten. Hiernach war also überhaupt keine Maltose gebildet worden. Auch durch Vergären des Filtrates mit Hefe konnte Maltose nicht nachgewiesen werden, vielmehr wurde nur Isomaltose erhalten. Das Verf. von BROWN und MORRIS giebt also kein Maltodextrin, dagegen läſst sich dasselbe unter Weglassung der Gärung gut zur schnellen Gewinnung der Isomaltose verwenden. Auch sogen. „Amyloine", die in ihren Eigenschaften zwischen Maltose u. Dextrin stehenden Körper, traten bei der Diastasewirkung nicht auf. BROWN u. MORRIS haben wahrscheinlich ein Gemisch von 67% Dextrin und 33% Isomaltose in Händen gehabt. Das Gesagte gilt für das Maltodextrin HERZFELD's, für welches sich nach Berechnung ungefähr 74% Isomaltose und 26% Dextrin ergeben.

Die Eigenschaften der Isomaltose sind durch die Arbeiten LINTNER's, sowie durch diejenigen von LINTNER u. DÜLL (**92**. I. 285. 623. 872. 886) klar gestellt. Anders liegen die Verhältnisse für das Dextrin, für das auch die Verss. des Vfs. keine voll-

ständige Klarheit zu schaffen vermochten. Das mit Jod sich nicht färbende *„Achroodextrin“* zeigt ein spez. Rotationsvermögen von $[\alpha]_D$ = 189,99°, sein Reduktionsvermögen in 3%ig. Lsg. beträgt 12,523% auf Trockensubstanz als Maltose berechnet. Ein nicht reduzierendes Dextrin konnte nicht erhalten werden; dies entspricht auch der von SCHEIBLER und MITTELMEIER dargethanen Aldehydnatur der Dextrine. Das mit Jod sich rotfärbende Dextrin, das Vf. erhielt, das *Erythrodextrin*, hat ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = 191,27°, ein Reduktionsvermögen von 5,68% auf Trockensubstanz als Maltose berechnet in 4,7%ig. Lsg. ergeben. Die Dextrine sind unvergärbar und man muſs annehmen, daſs es deren nur eine sehr beschränkte Anzahl, vielleicht nicht mehr als die zwei aufgeführten, giebt. Es sind Anzeichen vorhanden, die für die Existenz nur eines sich mit Jod nicht färbenden Dextrins sprechen.

Die Reaktionsgrenze beim Maischprozesse liegt nicht, wie BROWN u. MORRIS u. a. behaupten, bei einem Reduktionsvermögen von 80—81%, sondern entspricht einem solchen von 66—68% Maltose. Auch das spez. Drehungsvermögen nähert sich einer bestimmten Grenze $[\alpha]_D$ = 151—154°. Isomaltose ist ein nie fehlendes Umwandlungsprod. der Stärke; sie tritt auf, solange überhaupt noch Dextrin vorhanden ist. (Diss.; NZRb. **29**. 167—70. 12/10.) PROSKAUER.

H. Fournier, *p-Diäthylbenzol*. Die Ausbeute an dieser Verb. nach dem Verf. von FITTIG, Einw. von Na auf eine Lsg. von p-Dibrombenzol und Jodäthyl in Benzollsg., ist gering. Die Methode von FRIEDEL und CRAFTS, Einw. von Bromäthyl auf Bzl. in Ggw. von Chloraluminium, giebt ein Gemisch von p- u. m-Diäthylbenzol. Beide KW-stoffe können von einander durch Überführung in Sulfonderivate nach den Angaben von VOSSWINKEL getrennt und dann in KW-stoff zurückverwandelt werden. Das Gemisch der beiden Diäthylbenzole wird in Ba-Sulfonat umgewandelt und die Lsg. konzentriert. Das am wenigsten l. m-Salz krystallisiert zuerst und wird durch weitere Krystallisation gereinigt. Schwieriger ist die Reinigung des all. p-Salzes, u. man führt dasselbe am besten in das verhältnismäſsig in W. wl. Cd-Salz über. Um die Sulfonderivate in die KW-stoffe umzuwandeln, erhitzt man dieselben nach FRIEDEL mit konz. Phosphorsäure. Vf. fand, daſs bei Anwendung der Ba- oder Cd-Sulfonate die Ausbeuten an KW-stoffen sehr gering werden, daſs man aber ausgezeichnete Resultate erhält, wenn man die Alkalisalze der Sulfonsäuren benutzt. Entgegen den Angaben von VOSSWINKEL fand Vf., daſs die Chloraluminiummethode eine gröſsere Ausbeute an m-Derivat als an p-Derivat giebt, was übrigens im Einklang mit anderweiten Erfahrungen bei den Xylolen steht. *p-Diäthylbenzol* sd. bei 182°, wird in einem Gemische von fester CO_2 und Ä. fest und schm. dann bei —35°. Die Verbb., die man durch Einw. von 1 und 2 Mol. Br in der Wärme auf 1 Mol. Diäthylbenzol erhält, sind flüssig und schwer zu reinigen. Die durch Einw. von 3 und 4 Mol. Br auf 1 Mol. darstellbaren krystallisieren leicht. *p-Tribromdiäthylbenzol*, $C_6H_4(C_4H_7Br_3)$, bildet feine, weiſse Nadeln, die bei 105—106° schm. *p-Tetrabromdiäthylbenzol*, $C_6H_4(C_4H_6Br_4)$, bildet weiſse, seidenglänzende Nadeln mit blaſsgelbem Reflex, die bei 157° schm. (BPar. [3.] **7**. 651—53.) SACHSSE.

H. Fournier, *Benzylpentäthylbenzol*. Vf. erhitzte ein Gemisch von 30 g Pentäthylbenzol (vgl. **88**. 1503) mit 1,2 g Benzylchlorid u. etwas Chloraluminium auf 120°, schüttelte das Produkt mit W., dann mit Ä. und destillierte denselben ab. Unterwirft man den Rückstand der Dest., so geht unter 300° etwas Chlorbenzyl und Pent. äthylbenzol über. Das über 300° Übergehende bleibt lange überschmolzen und erstarrt endlich zu einer M., die zwischen Fließpapier ausgepreſst u. aus A. umkrystallisiert wird. Dieselbe besteht aus *Benzylpentäthylbenzol* (Pentäthyldiphenylmethan), $C_6H_5.CH_2.C(C_2H_5)_5$. Die Verb. sd. ohne Zers. über 360° u. bildet, aus A. krystallisierend weiſse Nadeln, die bei 88—89° schm., sie ist ll. selbst in k. Bzl., Ä. und sd. A., swl. in k. A. (BPar. [3.] **7**. 653—54.) SACHSSE.

G. Daccomo, *Dithiocarbonsäuren.* In früheren Mitteilungen (**91**. II. 532. 533. 656) hat Vf. angegeben, daſs durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf festes kaustisches Kali eine Verb. K_2COS_2 entsteht, die wahrscheinlich ein Gemenge von Kalisalzen von zwei Dithiocarbonsäuren ist, nämlich von der eigentlichen Dithiocarbonsäure, CO.SH.SH, u. der Sulfothiocarbonsäure, CS.SH.OH. Durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf jenes Gemisch erhält man eine feste und eine ölförmige Verb., die beide der Formel $COS_2(C_6H_5)_2$ entsprechen, wahrscheinlich CO.SC_6H_5.SC_6H_5 u. CS.SC_6H_5.OC_6H_5, ohne daſs sich entscheiden lieſs, wie diese Formeln auf die beiden Verbb. zu verteilen seien. Bessere Einsicht erhielt Vf. durch Unters. der folgenden beiden Rkk.:

$$\text{I.}\quad COCl_2 + 2C_6H_5SH = 2HCl + CO{<}^{SC_6H_5}_{SC_6H_5},$$

$$\text{II.}\quad CSCl_2 + C_6H_5OH + C_6H_5SH = 2HCl + CS{<}^{OC_6H_5}_{SC_6H_5}.$$

Die nach I dargestellte Verb. ist ebenso wie das Produkt der Einw. von Diazobenzol auf K_2COS_2 ein in glänzenden, weiſsen Prismen krystallisierender Körper, der bei 63° schm. und in A., Ä., Bzl., Chlf. etc. ll. ist. Mit alkoh. Kali erfolgt Verseifung zu K-Thiophenat und Carbonat. Die Verb. ist also *Diphenyldithiocarbonat.* Nach der Gleichung II entsteht das *Diphenylsulfothiocarbonat* als ölförmige Fl., die durch längeres Kochen mit alkoh. Kali sich ebenfalls in Thiophenat und Carbonat spaltet. Dieselbe Verb. erhielt Vf. auch durch Einw. von salpetersaurem Diazobenzol auf K-Phenylxanthogenat, CS.SK.OC_6H_5.

Man erhält diese Verb. durch Erhitzen von K-Phenat mit CS_2 in äquimolekularen Verhältnissen, wobei sich der Schwefelkohlenstoff einfach mit dem K-Phenat verbindet. Die Substanz krystallisiert in kleinen, rötlichen Prismen, die unangenehm riechen u. zerfliefslich sind. Die wss. Lsg. ist rot und giebt mit den meisten Metallsalzen Ndd. Mit salpetersaurem Diazobenzol entsteht, wie oben erwähnt, dieselbe Verb., wie durch Einw. von $CSCl_2$ auf das Gemisch von Thiophenol und Phenol.

Durch Einw. von Diazoverbb. auf das Produkt K_2COS_2 entstehen also die neutralen Ä. der Sulfothiocarbonsäure und der eigentlichen Dithiocarbonsäure. Es blieb nur noch festzustellen, ob auch in dem Salze K_2COS_2 bereits die beiden isomeren Säuren vorhanden sind, oder ob dieselben erst durch eine molekulare Umlagerung während der Ätherifikation entstehen, analog wie auch bei der Verseifung des Diphenylsulfothiocarbonats mit alkoh. Kali nicht Spaltung in Phenat, Thiophenat und Sulfocarbonat eintritt:

$$CS{<}^{OC_6H_5}_{SC_6H_5} + 4KOH = C_6H_5OK + C_6H_5SK + K_2CSO_2 + 2H_2O,$$

sondern Spaltung in Thiophenat und Carbonat:

$$CS{<}^{OC_6H_5}_{SC_6H_5} + 4KOH = 2C_6H_5SK + K_2CO_3 + 2H_2O.$$

Die Verss., aus dem Produkt K_2COS_2 die beiden isomeren Verbb. abzuscheiden, waren indes erfolglos. (ACF. **16**. 129—36. 12/10.) SACHSSE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (22. Abhandlung.) I. *Über die Bestandteile des Thujaöls.* Durch die Beobachtung JAHN's, daſs sich im Thujaöl eine Verb. „Thujol" von der Zus. des Camphers, $C_{10}H_{16}O$, befindet, wurde Vf. zum näheren Studium dieses Öles veranlaſst, um eventuell nähere Beziehungen des Körpers $C_{10}H_{16}O$ zum Campher oder zum Fenchon festzustellen.

Das rohe Thujaöl wurde in drei Hauptfraktionen zerlegt, und ergab *die erste Fraktion* (160—190°): *Pinen* und noch nicht weiter untersuchte Essigester; *die zweite*

Fraktion (190—200°) eine neue linksdrehende Modifikation des bekannten *Fenchons* gemengt mit einer ungesättigten Verb. *Thujon*. *Die dritte Fraktion* (200—215°) ist noch nicht näher untersucht. — Da Fenchon gegen Oxydationsmittel ungleich beständiger ist, als das Thujon, so läßt sich dasselbe am besten durch Schütteln der Fraktion II mit $KMnO_4$ und nachheriges Behandeln mit h. Salpetersäure leicht gewinnen. Das *Links-Fenchon* (K. 192—194°, F. 5°, D^{20}. 0,948, $[\alpha]_D = -66{,}94°$) stimmt mit Ausnahme der Drehrichtung in allen Eigenschaften mit dem rechtsdrehenden Fenchon überein. Derivate des Links-Fenchons: 1. *Rechts-Fenchylalkohol*, $C_{10}H_{17}OH$ (K. 200°, F. 40—41°, $[\alpha]_D = +10{,}36°$), mittels Na in alkoh. Lsg. unter Drehungswechsel. — 2. *Links-Fenchonoxim*, $C_{10}H_{16}NOH$ (F. 161°, durchsichtige Prismen aus Ä.), gleicht ganz der Rechtsverb., spaltet mittels verd. Schwefelsäure unter Bildung des *Nitrils*, $C_9H_{15}.CN$, W. ab. Dieses Nitril giebt mit alkoh. Kali (Kochen) *Links-α-isoxim*, $C_9H_{15}.CONH.C_9H_{15}.CONH_2$ (F. 114—115°), welches beim Kochen mit verd. Schwefelsäure glatt in das *β*-Isoxim (F. 136—137°) übergeht. — 3. *Fenchylamin*, aus dem rohen Thujaöl mittels Ammoniumformiat oder aus dem reinen Fenchon (**92**. II. 215) oder aus dem Fenchonoxim durch Reduktion rechtsdrehend, gab folgende Derivate: a. *Benzylidenverbindung*, $C_6H_5.CH{=}N.C_{10}H_{17}$ (F. 42°, linksdrehend). — b. *o-Oxybenzylidenverbindung*, $C_6H_4(OH).CH{=}N.C_{10}H_{17}$ (F. 95°, linksdrehend), mittels Salicylaldehyd. — c. *Phenylfenchylsulfoharnstoff*, $C_6H_5NH.CS.NH.C_{10}H_{17}$ (F. 153 bis 154°). — Racemische Gemische der Fenchonderivate geben inaktive Derivate, welche zum Teil erhebliche Abweichungen von den Komponenten in den Eigenschaften zeigten. Rechts- und Links-Fenchon, resp. entsprechende Derivate verhalten sich demnach wie Rechts- und Links-Weinsäure und geben durch Kombination eine der Traubensäure analoge Modifikation. — *Thujon*, $C_7H_{12}{<}^{CO}_{CH(CH_3)}$, noch nicht ganz rein isoliert, siedet höher als Fenchon, ist eine ungesättigte Verb. u. gab folgende Derivate: 1. *Alkoholderivat*, $C_{10}H_{18}O$ (K. 210—212°, D^{20}. 0,9265), mittels Na in alkoh. Lsg. — 2. *Thujonamin*, $C_{10}H_{19}N$ (K. 198—199°), das Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}N.HCl$, zerfällt beim Erhitzen glatt in Salmiak und *Thujen*, $C_{10}H_{16}$ (K. 172—175°, D^{20}. 0,840). — 3. Oxydationsmittel, z. B. $KMnO_4$, führen das Thujon in *α-Thujaketonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$ (F. 75—76°, durchsichtige, spröde Platten) u. *β-Thujaketonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$ (F. 78—79°, Nadeln aus sd. W.), über. Beide Säuren zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und ein Keton $C_9H_{16}O$, beide liefern in alkal. Lsg. mit Hydroxylamin Oxime, nämlich *α-Thujaketoximsäure*, $C_{10}H_{17}NO_3$ (F. gegen 168° unter Zers., Krystalle aus A.) und *β-Thujaketoximsäure*, $C_{10}H_{17}NO_3$ (F. 104—106°, Nadeln aus A. mittels W.). Die *β*-Säure ähnelt im allgemeinen der *α*-Säure. Obiges aus den Thujaketonsäuren durch Erhitzen erhaltenes *Methylheptylenketon*, $C_9H_{16}O$ (K. 184—186°, ungesättigt), giebt beim Erwärmen einen ungesättigten, hydrierten, aromatischen KW-stoff, C_9H_{14}. Hieraus ergiebt sich die Möglichkeit, aus ungesättigten Ketonen der Fettreihe zur Synthese von KW-stoffen, $C_{10}H_{16}$, vom allgemeinen Charakter der Terpene gelangen zu können, also vom nächst höheren Homologen des Körpers $C_9H_{16}O$, d. h. vom Körper $C_{10}H_{18}O$ zu $C_{10}H_{16}$.

II. *Basen aus Poleiöl:* Das Puleiöl Oleum Pulegii, welches wesentlich *Pulegon*, $C_{10}H_{16}O$, eine dem Campher isomere Verb. (ungesättigtes Keton) enthält, giebt beim Erhitzen mit Ammoniumformiat zwei Basen, nämlich: 1. *Eine niedrig siedende Base* (K. unterhalb 170°). Derivate derselben: a. *Chlorhydrat*, $C_7H_{15}N.HCl$ (F. 174—176°). — b. *Platindoppelsalz*, $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (krystallinisch aus h. W.). — Eine *hoch siedende Base* (K. gegen 250°). Derivate derselben: a. *Chlorhydrat* (Krystalle aus W.). — b. *Nitrat* mit 14 oder 15 C. (fast unl. in k. W.). — Eine Base mit 10 C. wurde auf diesem Wege nicht gewonnen, und verhält sich demnach das Pulegon gegen Ammoniumformiat anders, wie Fenchon und Thujon. (A. **272**. 99—125. 30/9. [9/8.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Marcel Lachaud und **Ch. Lepierre**, *Oxydation und Sulfonierung organischer Substanzen durch Ammoniumdisulfat.* Vff. machen unbestimmte und ganz allgemeine Angaben über die Produkte, die entstehen, wenn man organische Substanzen, wie Naphtalin, Pyridin, Anilin mit geschmolzenem Ammoniumdisulfat zusammenbringt. Vff. scheinen die Hoffnung zu haben, aus den dunklen bis schwarzen M., die dabei entstehen, brauchbare Farbstoffe gewinnen zu können. (BPar. [3.] **7**. 649—51.) SACHSSE.

J. A. Leroy, *Derivate des α- und β-Naphtylacetylens.* Die Kupferverb. des vom Vf. früher (**92**. I. 301) beschriebenen α-Naphtylacetylens, $C_{10}H_7C{\equiv}CH$, giebt, wenn man sie in alkoh. Ammoniak suspendiert, mit Luft schüttelt, Krystalle von *Dinaphtyldiacetylen* nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7C{\equiv}CCu \\ C_{10}H_7C{\equiv}CCu \end{matrix} + O = Cu_2O + \begin{matrix} C_{10}H_7C{\equiv}C \\ C_{10}H_7C{\equiv}C \end{matrix}.$$

Dieser KW-stoff krystallisiert, ist ll. in Bzl., CS_2, Chlf., swl. in A. und Essigsäure, F. 171°. Man erhält denselben Körper, wenn man die Cu-Verb. des α-Naphtylacetylens mit Ferricyankalium und etwas Kali bei gelinder Temperatur schüttelt, indes ist unter diesen Umständen die Verb. weniger leicht zu reinigen. Dinaphtyldiacetylen fixiert 8 Atome Brom zu $C_{10}H_7Br_2C{-}CBr_2{-}CBr_2{-}CBr_2C_{10}H_7$, die M. bleibt indes weich und nicht krystallisierbar. Mit Pikrinsäure erhält man rote, glänzende Nadeln, $C_{24}H_{14}.C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 180°. Mit K entsteht $C_{10}H_7.C{\equiv}CK$ und und hieraus durch Einw. von CO_2 die Naphtylpropiolsäure:

$$C_{10}H_7.C{\equiv}CK + CO_2 = C_{10}H_7C{\equiv}C.CO_2K.$$

Die Säure wird aus der wss. Lsg. des K-Salzes durch HCl gefällt und aus sd. W. oder aus CS_2 umkrystallisiert. Sie bildet weiße, seidenglänzende Nadeln, die sich am Lichte gelblich färben. F. 138—139° unter Zersetzung. Das Ba-Salz der Säure $(C_{10}H_7C{\equiv}CCO_2)Ba.H_2O$ bildet farblose, in W. l. Blättchen. Mit Ag-Nitrat erhält man aus der Lsg. dieses Salzes einen weißen Nd., der mehr Ag enthält, als $C_{10}H_7C{\equiv}C.CO_2Ag$ entspricht, wahrscheinlich ist $C_{10}H_7C{\equiv}CAg + AgNO_3$ entstanden. Naphtylpropiolsäure entfärbt Brom, ohne HBr zu entwickeln, man erhält aber keine Br-Verb. Unter Einw. von verd. Schwefelsäure bindet α-Naphtylacetylen W., und man erhält α-Methylnaphtylketon, $C_{10}H_7.CO.CH_3$.

Das α-Naphtylacetylen, das Vf. von dem α-Methylnaphtylketon ausgehend dargestellt hat, kann auch aus α-Methylnaphtalin erhalten werden. Dieser KW-stoff chloriert sich leicht am Sonnenlichte, und zwar findet die Chlorierung in der Seitenkette statt. Es entstehen mehrere Verbb., die noch näher untersucht werden sollen. Durch *Einwirkung von Phosphorchlorid auf β-Methylnaphtylketon* (F. 51,5—52°) entsteht das ungesättigte, dem entsprechenden der α-Reihe isomere Chlorderivat $C_{10}H_7CCl{=}CH_2$:

$$C_{10}H_7.CO.CH_3 + PCl_5 = PCl_3O + HCl + C_{10}H_7CCl{=}CH_2.$$

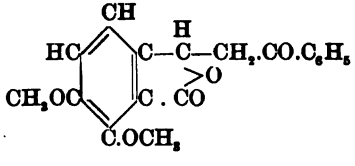
Farblose Verb., die sich aber allmählich dunkel färbt, F. 52—53°. Durch Einw. von alkoh. Kali darauf bildet sich *β-Naphtylacetylen*, eine farblose, krystallisierende Verb., die sich unter vermindertem Drucke destillieren läßt, sich in A., Ä., CS_2 u. s. w. l. und bei 36° schm. Mit Br erhält man daraus $C_{10}H_7CBr_2{-}CBr_2H$ in weißen Krystallen, die bei 80° schm. Durch Einw. von verd. Schwefelsäure erhält man aus β-Naphtylacetylen das β-Methylnaphtylketon zurück. (BPar. [3.] **7**. 644—49.) SACHSSE.

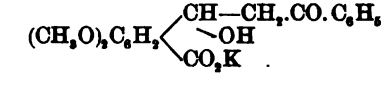
T. L. Phipson, *Identität des Cascarins mit dem Rhamnoxanthin.* Das von LEPRINCE (**92**. II. 481) aus der Rinde von Rhamnus prushiana dargestellte Cascarin hält Vf. augenscheinlich für identisch mit der von ihm aus der Rinde von Rhamnus frangula 1858 dargestellten Verb. $C_{12}H_5O_5$, die BUCHNER Rhamnoxanthin genannt hat. (Cr. **115**. 474. [3/10.].) SACHSSE.

G. Neumann, *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonidin.* (Vgl. Skraup **91**. II. 866.) Bei 2½stündigem Erhitzen von Cinchonidin mit HJ, D. 1,7 oder 1,96, entstand *Trihydrojodcinchonidin*, $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$, das in Nadeln krystallisiert, bei 138—140° glasig durchsichtig wird und bei 216° unter Zers. schm. Bei Behandlung desselben mit 2 Mol. NH_3 entsteht *Hydrojodcinchonidin*, $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)$, F. 166°, zuweilen aber auch dessen Monojodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$. Das Hydrojodcinchonidin bildet mit H_2SO_4 ein saures Sulfat, $C_{19}H_{22}N_2O.HJ.H_2SO_4$. Durch alkoh. Kali wird aus dem Hydrojodcinchonidin HJ abgespalten; das entstandene Produkt ist aber nicht Cinchonidin, sondern damit isomer und wird vom Vf. als *β-Cinchonidin* bezeichnet. Es schm. anfänglich bei 238°, und der F. steigt allmählich auf 244°. Daſs das Produkt einheitlich ist, wurde durch fraktionierte Krystallisation des Pikrats, F. 204°, bewiesen. Das β-Cinchonidinoxalat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2C_2O_4$, hat F. 118° und zers. sich bei 151°, das saure Tartrat schm. und zers. sich bei 218°. Mit HJ giebt das β-Cinchonidin ein saures Trijodhydrat, welches mit dem aus Cinchonidin hergestellten wahrscheinlich identisch ist, da es gleichfalls bei 161° schm. und annähernd die gleiche Löslichkeit in A. besitzt.

Bei der Zers. von Trihydrocinchonidin mit Silbernitrat wurde ein bei 238° schm. Produkt, $C_{19}H_{22}N_2O$, erhalten, welches von den beiden Isomeren α- und β-Cinchonidin verschieden ist und ein drittes Isomeres, γ-Cinchonidin, darstellt. Das *γ-Cinchonidin* unterscheidet sich von den Isomeren durch F., durch die Löslichkeit der Pikrate in absolutem A., durch das Drehungsvermögen der alkoh. Lgg. und durch die Krystallisationsfähigkeit analog zusammengesetzter Salze. Mit Platinchlorid giebt das Cinchonidin ein saures und ein neutrales Chloroplatinat. — Beim Kochen von Trihydrojodcinchonidin mit W. geht ein Destillat über, welches ammoniakalische Silberlsg. reduziert; im Destillationsrückstand scheiden sich gelbe Krystalle aus. (MCh. **13**. 651—62. Graz. Lab. von Skraup [21/7.*].) Bodländer.

Franz v. Hemmelmayr, *Über das Mekoninmethylphenylketon.* Das von Goldschmiedt (**91**. II. 930) aus Opiansäure und Acetophenon entstehende *Mekoninmethylphenylketon* zerfällt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge in seine Komponenten, Opiansäure und Acetophenon, aus denen es sich bei niederer Temperatur infolge von Einw. verdünnter Kalilauge bildet. Eine analoge Zers. erfährt Benzylidenacetophenon beim Erhitzen mit konz. Kalilauge. Wahrscheinlich entsteht zuerst ein intermediäres Salz der Formel:





das W. abspaltet u. in das Salz $(CH_3O)_2<^{CH:CH_2CO.C_6H_5}_{CO_2K}$ übergeht, welches dann weiter zerfällt. Mit 1 Mol. Phenylhydrazin giebt Mekoninmethylphenylketon das bei 143—144° schm. *Hydrazon*, $C_{24}H_{22}N_4O_2$. Beim Erhitzen des Ketons mit freie überschüssigem Phenylhydrazin auf 130° bildet sich das *Dihydrazon*, $C_{30}H_{28}O_2N_4$, welches bei 176° sintert und bei 187° unter Zers. schm. Die Entstehung dieses Dihydrazons ist ein weiterer Beweis für die Laktonformel des Mekoninmethylphenylketons.

Mit einer methylalkoh. Lsg. von freiem Hydroxylamin im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt ging das Mekoninmethylphenylketon in das *Oxim*, $C_{18}H_{17}O_5N$, über. Von demselben entstehen zwei stereoisomere Modifikationen, von denen die bei 146° schm. beim Umkrystallisieren in die bei 198—199° schm. übergeht. Die letztere bildet schöne säulen- oder tafelförmige Krystalle, welche nach Becke *triklin* sind;

a : b : c = 0,632 : 1 : 0,684, α = 101,2°, β = 75,4°, γ = 81,57°. Diesen Krystallen beigemischt sind schmale rhombische Tafeln. Die BECKMANN'sche Umlagerung wurde mit dem höher schm. Oxim ohne Erfolg versucht. Bei Einw. von HCl in Eisessiglsg. entsteht in sehr geringer Ausbeute ein bei 183° schm. Körper. (MCh. **13**. 663—75. Prag. Lab. d. d. Univ. [21/7.*].) BODLÄNDER.

Gustav Pum, *Einige Umwandlungen des Cinchonins.* Bei Fortführung der Verss. (**92**. I. 209) über die Einw. von alkoh. Kalilauge und Trihydrojodcinchonin ergab sich, daſs dabei *Cinchonin* und *Isocinchonin*, das erstere in gröſserer Menge, entstehen. Bei Behandlung von Trihydrojodcinchonin mit Silbernitrat wurde ebenfalls Isocinchonin gewonnen, und daneben eine mit dem Cinchonin isomere, in Ä. unl., Base vom F. 250—252°, die in absolutem A. leichter l. ist als Cinchonin und ein geringeres Drehungsvermögen besitzt. Das Sulfat hat wie das Cinchoninsulfat die Formel: $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$, unterscheidet sich aber durch die Krystallform und die gröſsere Löslichkeit in W. von diesem. Die Base wurde als *β-Cinchonin* bezeichnet. Bei Behandlung derselben mit HJ entsteht ein Trihydrojodcinchonin, welches sich in nichts von dem Trihydrojodadditionsprodukt des eigentlichen oder α-Cinchonins unterscheidet, aber bei Behandlung mit Kalilauge nicht wie dieses in Isocinchonin und α-Cinchonin, sondern in Isocinchonin und β-Cinchonin übergeht. Trotz Gleichheit der Zus., der Form und der Eigenschaften sind also die beiden Trihydrojodcinchonine isomer. Mit Silbernitrat reagiert das aus β-Cinchonin erhaltene Trihydrojodcinchonin ebenso wie das aus α-Cinchonin dargestellte.

Das aus Isocinchonin dargestellte *Trihydrojodisocinchonin* hat fast den gleichen F. 227—229°, wie die Trihydrojodcinchonine, bildet wie diese gelbe kompakte Krystalle und hat nur eine etwas gröſsere Löslichkeit in 50%igem A. Durch Einw. von alkoh. NH_3 entsteht das bei 192—193° schm. *Dihydrojodisocinchonin*, durch Einw. von 10%igem alkoh. Kali entsteht Isocinchonin u. eine neue isomere Base, das *γ-Cinchonin*. Dasselbe ist weniger l. als das β-Cinchonin, hat F. 235—236°, bildet ein krystallwasserfreies Sulfat und ein wasserfreies Platindoppelsalz. Ob β- oder γ-Cinchonin mit einer der von JUNGFLEISCH und LEGER dargestellten Isomeren des Cinchonins identisch sind, konnte noch nicht festgestellt werden. (MCh. **13**. 676—90. [21/7.*] Graz. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

Guido Goldschmiedt, *Über das Laudanin.* HESSE hat 1870 angegeben, daſs das Papaverin und das Laudanin optisch aktiv, ihre salzsauren Salze aber inaktiv sind. Nachdem Vf. (**88**. 550. 1003. 1366) für das Papaverin nachgewiesen hatte, daſs dasselbe inaktiv ist, gelang ihm jetzt derselbe Nachweis für das aus A. umkrystallisierte *Laudanin*. Die Formel desselben ist $C_{20}H_{25}NO_4$; dasselbe krystallisiert nach BLUMRICH *rhombisch*, a : b : c = 0,7846 : 1 : 0,6124. Nach der ZEISEL-BENEDIKT'schen Methode untersucht, wies das Laudanin *drei Methoxylgruppen* auf, bei der Oxydation mit Permanganat entstand *Metahemipinsäure*, identisch mit der aus Papaverin erhaltenen. Das Laudanin ist isomer mit dem Tetrahydropapaverin, mit demselben aber sicher nicht identisch. (MCh. **13**. 691—96. [21/7.*] Prag. Lab. d. d. Univ.) BODLÄNDER.

G. Goldschmiedt und **F. Schranzhofer**, *Zur Kenntnis der Papaverinsäure.* In Fortführung der Untersuchungen über die Pyridindicarbonsäuren (**89**. II. 87) wurde die Papaverinsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das *Papaverinsäureanhydrid*, $C_{16}H_{11}NO_6$, F. 169—170°, übergeführt; dasselbe läſst sich unzersetzt sublimieren. Beim Erhitzen desselben mit Methylalkohol entsteht *Papaverinsäuremonomethylester*, $C_{17}H_{15}NO_7$, F. 153°. Der *Äthylester* hat F. 187—188° und geht bei Lsg. in verd. Ammoniak und Auskrystallisieren in *papaverinaminsaures Ammon* über. Dasselbe wird auch aus einer Lsg. des Anhydrids in Bzl. beim Einleiten von NH_3 erhalten; es hat die Zus.: $C_{16}H_{17}N_3O_6$ und läſst sich durch Erhitzen nicht in Papaverinsäure-

imid verwandeln. Mit Silbernitrat giebt die Lsg. des Ammonsalzes einen Nd. von *paparerinaminsaurem Silber*, $(CH_3O)_2C_6H_5.CO.C_5H_2N<\begin{matrix}CONH_2\\CO_2Ag\end{matrix}$. Aus Anilin und Anhydrid entsteht *anilpapaverinsaures Anilin*, $C_{28}H_{25}N_3O_6$, F. 119°. (MCh. **13**. 697 bis 701. [21/7.*]; Prag. Lab. d. d. Univ.) BODLÄNDER.

Rud. Wegscheider, *Über die Esterifizierung der Opiansäure.* Um weiter zu untersuchen, bei welchen Rkk. der wahre Ester der Opiansäure oder der ψ-Ester entsteht (**92**. II. 238) wurde die Einw. von Jodmethyl auf opiansaures Blei geprüft. Das opiansaure Blei krystallisiert mit 3 und mit 2 Mol. W. Das letztere Hydrat ist nach KÖCHLIN monoklin; a : b : c = 2,2028 : 1 : 1,1637, β = 48° 18,2′. Bei der Einw. von Jodmethyl in Ggw. von Methylalkohol entsteht der ψ-Ester, bei Abwesenheit von Methylalkohol aber bei 100° eine kleine Menge des bei 81—83° schm. wahren Esters. Als Methode zur Darstellung des wahren Esters ist auch die Einw. des methylschwefelsauren Natrons auf opiansaures Natron nicht zu empfehlen; es tritt dabei wahrer und ψ-Ester auf; der letztere entsteht wahrscheinlich infolge der Bildung freier Opiansäure, die durch die Zersetzlichkeit des methylschwefelsauren Natrons hervorgerufen ist. Zur Darstellung des wahren Opiansäuremethylesters eignet sich am besten die Einw. von Methylalkohol auf das Chlorid der Opiansäure. Man übergießt das erkaltete Prod. der Einw. von Phosphorsäurepentachlorid auf Opiansäure mit Methylalkohol (etwa 16 ccm für 1 g Opiansäure), läßt es 12 Stunden stehen und verdünnt mit dem doppelten Vol. W., wobei Trübung eintritt und bald darauf Krystallisation. Wenn man weniger Methylalkohol anwendet, ist die Ausbeute an dem wahren Ester schlechter. Der Grund ist, daß sich dann mehr HCl in der Lsg. befindet. HCl in Methylalkoh.-Lsg. vermag aber den wahren Ester leichter als den ψ-Ester zu verseifen und die freigewordene Opiansäure in den ψ-Ester überzuführen. Alle beobachteten Entstehungsweisen des bei 103° schm. Opiansäuremethyl-ψ-esters können auf die Anlagerung von Methylalkohol an die Aldehydgruppe der Opiansäure zurückgeführt werden, während bei Ausschluß solcher Nebenrkk. immer der bei 83° schm. Ester entsteht. (MCh. **13**. 702—15. [21/7.*] Wien. Lab. d. Univ.) BODL.

Alfred Partheil, *Über Cytisin und Ulexin.* In besserer Ausbeute als nach den Verf. von HUSEMANN und MARMÉ erhält man das *Cytisin*, $C_{11}H_{14}N_2O$ (F. 152 bis 153°, farblose, geruchlose Prismen aus absol. A., Nadeln aus Chlf. mittels Ä., $[\alpha]_D$ = —119° 57′, wl. in Bzl., käufl. Ä., sd. Lg., unl. in PAe., CS_2 und Ä., ll. in W., A., Chlf., Ausbeute: 1½%), durch Extraktion gepulverter Cytisussamen im Perkolator mit 60%igem, mit Essigsäure angesäuertem A., weiteres Behandeln, wie in (**91**, I. 84. 669) angegeben, und schließliches Ausschütteln mit Chlf. Die Samen enthielten nur 1½% Alkaloid, und erklärt sich die Ausbeute von v. BUCHKA und MAGALHÃS von 3% nur durch ein Schwanken des Basengehaltes in den Cytisussamen. Der Alkaloidgehalt der Früchte nimmt im Verlauf der Reife zunächst ab u. darauf wieder zu. Außer Cytisin fand Vf. noch *Cholin*, während Betain und Asparagin in den Cytisusfrüchten nicht nachgewiesen werden konnte. Das empfindlichste Reagens auf Cytisin ist Kaliumwismutjodid, welches mit demselben oder dessen Salzen einen braunroten Nd. giebt. Cytisin ist eine zweisäurige Base und liefert folgende Salze: 1. *Einfach salzsaures Salz*, $C_{11}H_{14}N_2O.HCl + H_2O$, durchsichtige, schwach gelbliche Krystalle aus 90%igem A. — 2. *Zweifach salzsaures Salz*, $C_{11}H_{14}N_2O.2HCl + 3H_2O$, farblose, durchsichtige Krystalle, sll. in W. — 3. *Einfach HBr-Salz*, $C_{11}H_{14}N_2O.HBr + H_2O$, farblose Nädelchen, resp. schwach gebliche Krystalle. — 4. *Einfach HJ-Salz*, $C_{11}H_{14}N_2O.KJ + H_2O$, weingelbe Prismen, l. in W. — 5. *Nitrat*, $C_{11}H_{14}N_2O.HNO_3 + H_2O$, farblose Nadeln oder Blättchen, l. in W., verd. A. — 6. *Einfach schwefelsaures Salz*, $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4 + H_2O$, weiße Nädelchen aus A. mittels Ä. — 7. *Platindoppelsalze:* a. *Monocytisinplatinchlorid*, $C_{11}H_{14}N_2O.H_2PtCl_6 + 2½H_2O$,

goldgelbe Nadeln aus salzsäurehaltigem W. — b. *Dicytisinplatinchlorid*, $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$, rötlichgelbe Kryställchen, zwl. in W. — 8. *Cytisingoldchlorid*, $C_{11}H_{14}N_2O.HAuCl_4$ (F. 212—213° unter Aufschäumen rotbraune Nadeln aus h. HCl-haltigem W.). — Ein Vergleich des Cytisins und seiner Derivate mit dem Ulexin zeigt unzweifelhaft die Identität beider, so daſs beide Basen fortan als Cytisin zu bezeichnen sind.

Von Alkylderivaten des Cytisins, welche zum Zwecke der Aufklärung der beiden Stickstoffatome dargestellt und studiert wurden, beschreibt Vf. folgende: 1. *Cytisinmethyljodid*, $C_{11}H_{13}N_2O.CH_3.HJ + 2H_2O$ (F. 270°, weiſse Nadeln, sll. in W., l. in A.). — 2. *Methylcytisin*, $C_{11}H_{13}N_2O.CH_3$ (F. 134°, farblose Nädelchen aus sd. Lg.). — 3. *Methylcytisinplatinchlorid*, $C_{12}H_{16}N_2O.H_2PtCl_6 + 2^1/_2H_2O$, orangegelbe Blättchen, resp. braunrote Prismen aus HCl-haltigem Wasser). — 4. *Methylcytisingoldchlorid*, $C_{12}H_{16}N_2O.HAuCl_4$ (F. 196°, goldgelbe Blättchen aus HCl-haltigem W.). — 5. *Cytisinäthyljodid*, $C_{11}H_{13}N_2O.C_2H_5HJ$, fast farblose Krystalle aus Alkoholäther. — Von Interesse ist die Spaltung des Dimethylcytisinmethyljodids mit sehr konz. Kalilauge in Trimethylamin und einen Körper $C_{10}H_{13}NO_2$, während man neben $N(CH_3)_3$ und KJ den Körper $C_{11}H_{11}NO$ erwarten sollte. (Forts. folgt.) (Ar. **230**. 448—80. 8/10. [1/8.] Marburg. Pharm.-Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

F. W. Semmler, *Über das ätherische Öl des Knoblauchs (Allium sativum).* Entgegen den Angaben von WERTHEIM, resp. WRIGHT und BECKETT ist nach Vf. im Knoblauchöl weder Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$, noch ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, enthalten. Das zur Unters. verwendete Knoblauchöl war gelb, hatte $D^{14.5}$. 1,0525, war optisch inaktiv und hatte intensiven Knoblauchgeruch. Dasselbe wurde bei 16 mm Druck in vier Fraktionen geschieden, welche folgende Körper enthielten: *I. Fraktion* (K. 65 bis 70°), hellgelbes Öl vom Geruch der Küchenzwiebel, D^{15}. 1,0231, Zus. $C_6H_{12}S_2$, K. 66—69° bei 16 mm, ist nach allen Rkk. wahrscheinlich *Allylpropyldisulfid*, $C_3H_5S—SC_3H_7$. Zinkstaub reduziert das *Disulfid* zu $C_6H_{12}S$. — Menge des Disulfids ca. 6% des Knoblauchöls. — *II. Fraktion* (K. 70—84° bei 16 mm, ca. 60% des Rohöls, lichtgelb, reiner Knoblauchgeruch, optisch inaktiv, $D^{14.8}$. 1,0237). Dieselbe ist ein *Disulfid*, $C_6H_{10}S_2$ (wahrscheinlich $C_3H_5S—SC_3H_5$), welches bei der Dest. über Kalium im Vakuum farbl. vom K. 78—80° bei 16 mm erhalten wird. — Ndd. mit $HgCl_2$, $PtCl_4$ etc. — Reduktion mittels Zink zu $C_6H_{10}S$ (K. 135—139°, farbl. Öl). — *III. Fraktion* (K. 112—122° bei 16 mm, ca 20% vom Rohöl, von unangenehm, haftendem Geruch des Knoblauchs, D^{15}. 1,0845). Sie besteht aus dem *Trisulfid*, $C_6H_{10}S_3$ (wahrscheinlich $C_3H_5S—S—SC_3H_5$), giebt mit $HgCl_2$ Nd. und wird mittels Zinkstaub zu $C_6H_{10}S$ (K. 132—140°, farbloses Öl) reduziert. — *IV. Rest:* dunkelbraun von penetrantem Geruch und der Zus. $C_6H_{10}S_4$ (K. über 122°), wird ebenfalls zu einem farbl. Öl vom K. 132—140° reduziert. — Es enthält das Knoblauchöl sonach Körper, welche sich an die schwefelhaltigen der Asa fötida anschlieſsen. — Die Unters. wird fortgesetzt. (Ar. **230**. 434—43. 8/10. [Febr.] Greifswald.) WACHTER.

F. W. Semmler, *Das ätherische Öl der Küchenzwiebel (Allium Cepa L.),* Das Zwiebelöl (Rohöl, 233 g äth. Öl aus 5000 kg Zwiebeln, $D^{8.7}$. 1,0410, ist dunkelbraun, leichtflüssig, optisch aktiv (bei 100 mm Säulenlänge = —5°) und scheidet in der Kälte geringe Mengen glänzender Kryställchen aus. Bei 10 mm Druck in drei Fraktionen: bis 100°, 100—125° und über 125° geschieden, ergab die Unters. der Fraktionen folgendes: 1. Allylsulfid oder ein Terpen fehlen. — 2. Der Hauptbestandteil des Öles ist ein *Disulfid*, $C_6H_{12}S_2$ (K. 75—83° bei 10 mm, D^{12}. 1,0234, farbloses Öl mittels wenig Kalium), welches bei Anwendung von mehr Kalium oder nascierendem Wasserstoff den Körper $C_6H_{14}S_2$ (K. 68—69°, farbloses, äth. Öl), bei Reduktion mit Zinkstaub den Körper $C_6H_{12}S$ (K. 130°, farbloses Öl) und bei der Oxydation Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure liefert. — 3. In geringerer Menge findet sich ein *höheres Sulfid*, welches ebenfalls

bei der Dest. über Zinkstaub ein farbloses Öl der Zus. $C_6H_{12}S$ (K. ca. 130°) liefert. — 4. Eine kleine Menge eines Körpers mit höherem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, vielleicht identisch mit einem der Öle in der Asa fötida, $C_{10}H_{18}S_2$ oder $C_{11}H_{20}S_2$ (K. 112—130°). — 5. Alle Fraktionen geben mit alkoh. $HgCl_2$, $PtCl_4$, $AuCl_3$ weifse, resp. goldgelbe Nd. (Ar. **230**. 443—48. 8/10. [29/8.] Greifswald.) WACHTER.

G. Grassi-Cristaldi, *Reduktionsprodukte des Santonins.* (Gz. 22. 123—39. 7/9. — C. **92**. II. 530.) ARENDT.

Physiologische Chemie.

Gaston Bonnier, *Einfluſs des elektrischen Lichtes auf die Struktur krautartiger Gewächse.* Die Pflanzen waren dem Lichte Tag und Nacht 7 Monate lang ausgesetzt und standen in einer Entfernung von 1,5 bis 4 m von den Bogenlampen. Das Licht derselben enthält viele ultraviolette Strahlen, die durch eine verd. Lsg. von K-Dichromat oder einfacher durch ein Glas von passender Stärke entfernt werden können. Die Beleuchtung unter dem Glase bewirkte eine lebhafte Assimilation. 12 g von Blättern von Ranunculus bulbosus in 400 ccm Luft, die 6% CO_2 enthielt, und in 2 m Entfernung von der Lampe gaben bei 13° während einer Stunde 1,05 Sauerstoff, während dieselben Blätter unter denselben Verhältnissen 0,52 am diffusen Tageslichte und 3,95 im vollen Sonnenlichte entwickelten. Die Verss. wurden mit sehr verschiedenen Pflanzen angestellt, mit Hyacinthen, Primeln, Pelargonien, Tulpen, Cerealien, Lein, Kartoffeln, Ranunculus, Hieracium, Potamogeton, Ceratophyllum u. a. Manche Pflanzen gingen zu Grunde, namentlich im direkten elektrischen Lichte, andere zeigten dagegen zunächst eine üppige Entwickelung mit stärkerem Ergrünen der Blätter und Dunkelfärbung der Blüten, bei allzulanger Beleuchtung schienen aber auch diese Pflanzen später unter dem Überflusse der Assimilate zu leiden, bis auf einige Ausnahmen, die sich den Beleuchtungsverhältnissen anpassen konnten, es waren dies namentlich Knollenpflanzen, Gramineen und untergetauchte Wasserpflanzen. Solche Pflanzen entwickeln Blätter, die bemerkenswerte Strukturverschiedenheiten zeigen und weniger differenziert sind, als gewöhnlich. Direktes elektrisches Licht ist der Entwickelung der Gewebe durch seine ultravioletten Strahlen, selbst in einer Entfernung von 3 m, schädlich. (Cr. **115**. 475—78. [3/10.*].) SACHSSE.

A. Jacobsen, *Die reduzierenden Substanzen des Blutes.* Vf. hat im Blute einen in Ä. l., nicht gärungsfähigen, reduzierenden Stoff konstant und häufig in verhältnismäfsig bedeutender Menge neben einem gärungsfähigen, in Ä. unl. Stoff nachgewiesen. Die Rkk. des in Ä. l. Stoffes stimmen vollständig mit denen des Jecorins (vgl. **86**. 585; **88**. 978) überein. Bei zwei mit Ochsenblut gemachten Bestimmungen fand Vf., dafs bei der einen 20%, bei der anderen 40% sämtlicher reduzierender Stoffe in Ä. l. waren. Dieser in Ä. l. reduzierende Stoff ist bei der Blutanalyse häufig ganz oder teilweise übersehen worden, da er ganz oder zum Teil unl. ist und mit den Eiweifsstoffen zugleich ausgeschieden wird, wenn man zur Ausscheidung derselben die Salze schwerer Metalle oder Erhitzung in gesättigten Salzlösungen benutzt. Aber selbst wenn eine Methode angewandt wird, bei der man die in Ä. l. Stoffe mitbekommt, wird man dennoch, wenn nur die totale Reduktion von verschiedenen Blutproben bestimmt wird, wichtige physiologische Verschiedenheiten übersehen können, wie aus folgender Analyse des Arterien- und Venenblutes eines Hundes hervorgeht:

	Ätherauszug	Rest nach der Ätherausziehung	Totale Menge	% in Ä. l.
Arterienblut	0,043	0,023	0,066	65
Venenblut	0,020	0,052	0,072	28

Die totale Menge reduzierender Substanzen war hier im Arterienblute u. Venenblute fast ganz dieselbe, der in Ä. unl., gärungsfähige Teil war jedoch mehr als doppelt so grofs im Venenblute.

Zur quantitativen Bestimmung der reduzierenden Stoffe behandelt man das Blut mit A., dampft die alkoh. Filtrate im Vakuum bei 45—50° zur Trockne und zieht den Rückstand wiederholt mit Ä. aus. Die äther. Auszüge werden verdampft, den Rest l. man in w. W. und titriert die Fl. mit SACHS' Fl. Die mit A. behandelten Eiweifsstoffe werden zweimal mit sd. W. digeriert. In der farbigen Fl. wurden aufgelöste Eiweifsstoffe durch Kochen unter Zusatz verd. Essigsäure ausgefällt und das Filtrat dieser Stoffe wird zur Auflösung des bei dem Ätherauszug bleibenden Restes angewandt. In dieser Lsg. bestimmt man die Reduktion wie vorher. Auf diese Weise werden beide reduzierende Stoffe in derselben Blutprobe bestimmt. (CPh. **6**. 368—70. 24/9. Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

A. B. Griffiths, *Ein respiratorisches Globulin im Blute der Chitonen.* Das Blut der Chitonen (Schnecken) ist eine gelbe Fl., das gelbe Pigment ist aber ein Luteïn oder Lipochrom und hat keine respiratorische Funktion. Das Blut enthält aber ein respiratorisches Globulin, das kein Metall in seinem Molekül hat. Es ist eine farblose Substanz, die dieselben Eigenschaften der Sauerstoffbindung und Entbindung hat, wie das Hämoglobin, Hämocyanin, Pinnaglobin, Chlorocruorin und die anderen respiratorischen Substanzen im Blute der Invertebraten. Vf. hat diese Substanz aus dem Blute nach der von ihm früher (**92**. I. 820) angegebenen Methode dargestellt und drückt die Zus. derselben durch die Formel: $C_{631}H_{814}N_{175}SO_{169}$ aus, die sich aus den Mittelzahlen von vier Analysen ergiebt. Das Globulin besteht in zwei Zuständen, mit aktivem Sauerstoff beladen und nicht beladen. 100 g des Globulins absorbieren 120 ccm O von 0° und 760 mm und 281 ccm CO_2. Gelöst in einer verd. Lsg. von $MgSO_4$ zeigt das Globulin $[\alpha]_D = -55°$. Vf. nennt das farblose Globulin *β-Achroglobin*, um es von dem Achroglobin genannten Globulin im Blute von Patella zu unterscheiden. (Cr. **115**. 474—75. [3/10.*].) SACHSSE.

Florentin Alexander Meyerhold, *Ein Beitrag zur Kenntnis der sauren Reaktion des Muskels.* Nach den Verss., die Vf. anstellte, erscheint es wahrscheinlich, dafs der lebende ruhende Muskel eine geringe Menge Milchsäure, bezw. von sauer reagierenden Substanzen enthält. In einer indifferenten Fl., wie in destilliertem W. oder physiologischer Kochsalzlsg., bildet der Muskel, sofern die störenden Einflüsse der Fäulnis ausgeschaltet sind, nach einer gewissen Zeit eine Menge Säure. Dies ist indessen nur der Fall, wenn die Fäulnis durch die Einw. der Kälte verhindert wird. Sucht man sie durch fäulniswidrige Lsgg., wie Chinolin, A. u. a. zu verhüten, so wird dadurch der Vorgang der Säuerung ganz beträchtlich vermindert. Die Säurebildung wird durch Temperaturerhöhung bis zu 45° beschleunigt, durch Abkühlung verlangsamt. Siedehitze unterbricht den Prozefs für kurze Zeit, hebt ihn aber nicht auf, ebensowenig wird sie durch A. vernichtet. Nach den Unterss. von NASSE beträgt die Menge des Glykogens im frischen Muskel von Winterfröschen im Mittel etwa 4,3‰ (bezogen auf feuchte Muskelsubstanz); ferner hat RANKE für frische Froschmuskeln einen mittleren Milchsäuregehalt von 2,4‰ gefunden. Wenn auch zugegeben werden kann, dafs die titrimetrisch bestimmte Muskelsäure nicht allein als Fleischmilchsäure anzusehen ist, sofern ein Teil des bei der Titration verbrauchten Alkalis zur Neutralisation der sauer reagierenden primären Phosphate dient, so sprechen die ermittelten Säurewerte doch gegen die Annahme, das Glykogen sei die Quelle der Muskelsäure. 1 Tl. Glykogen vermag 2,1 Tle. Milchsäure zu bilden. Man würde also, ausgehend von den Zahlen von NASSE, etwa 4,7‰ Milchsäure im Muskel finden, ein Wert, über den die vom Vf. konstatierten Säurewerte weit hinausgehen. Jedenfalls ist hiernach das Glykogen nicht als einzige Mutter-

substanz der Fleischmilchsäure im Muskel anzusehen. (Sitz. Ber. Physik.-med. Soc. Erlangen. **24**. 128—55.) PROSKAUER.

G. Gallerani, *Widerstandsfähigkeit des Hämoglobins beim Fasten.* Die Arbeit des Vf. bewegt sich auf demselben Gebiete, wie die Arbeiten von Mosso (**87**. 1090) und von HERMANN (**88**. 859). Vf. schließt aus seinen Verss., daß die mittlere Widerstandsfähigkeit des Hämoglobins während des Fastens zunimmt. Verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß sich im Blute nicht eine Art von Hämoglobin findet, sondern mehrere, und daß diese verschiedenen Arten sich im Blute eines und desselben Tieres in verschiedenen quantitativen Verhältnissen vorfinden. Hierdurch erhalten die Beobachtungen von BOHR (**90**. II. 450) und von SIEGFRIED (**91**. I. 228) eine indirekte Bestätigung. (ACF. **16**. 141—59. 12/10. Padua. Physiol. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

R. Cohn, *Über das Auftreten acetylierter Verbindungen nach Darreichung von Aldehyden.* (Z. **17**. 274—310. — C. **92**. II. 749.) ARENDT.

Pharmazeutische Chemie.

C. Kohlmeyer, *Die Verwendung von Seifenlösung zur Desinfektion.* Vf. hat aus dem Handel sog. Schmierseifen angekauft und untersucht und dabei gefunden, daß der bei weitem größte Teil derselben im Detailverkehr gefälscht, bezw. „gefüllt" vorkommt. Diese Füllung wird fabrikmäßig betrieben, u. zwar so, daß aus 100 Tln. guter Seife 200—250 Tle. „gefüllter Seife" hergestellt werden. Solche Füllungen bestehen aus Kartoffelmehlkleister und Kaliumchloridlsg., Wasserglas in Pottaschelsg., Leim u. anderen Substanzen. Derartige Präparate besitzen keine desinfizierende Kraft mehr (und hauptsächlich nicht die Fähigkeit, die zu einer sicheren Desinfektion nötige Menge Carbolsäure (100%ige) zu lösen. D. Ref.) Auch bezüglich der medizinischen Seifen wird nach Vf. ein sträflicher Unfug getrieben. (PZtg. **37**. 602. 25/9. Berlin.) PROSKAUER.

F. Goldmann, *Losophan (Trijodmetakresol).* Das Trijod-m-kresol erhält man durch Einw. von Jod bei Ggw. von Alkali auf Oxytoluylsäure, enthält 78,39% Jod und schm. bei 121,5°; es ist wl. in A., ll. in Ä., Bzl., Chlf. Bei 60° nehmen es fette Öle leicht auf; konz. Natronlauge verwandelt die Verb. in einen grünlich-schwarzen, amorphen, in A. unl. Körper. — Über die Wirkungen des Losophans bei einer Anzahl von Hautkrankheiten hat SAALFELD (TMon. 1892. Nr. 10) Mitteilungen gemacht; derselbe wandte es in 1—2%ig. Lsg. von 3 Tln. A. und 1 Tl. W., oder als 1—10% Salbe mit Vaseline, bezw. Vaseline-Lanolin an. Es war von günstigem Einflusse bei Bartflechte (Herpes tonsurans) und Klauenflechte (Pityriasis versicolor), sowie bei den durch tierische Parasiten bedingten Erkrankungen, ferner bei Prurigo, bei Ekzemen (Acne vulgaris u. rosacea). Die sekretverringernde Wirkung als Streupulver ist nicht sehr bedeutend und steht den sonst gebräuchlichen Mitteln nach. Kontraindiziert erscheint das Losophan in allen Fällen von entzündlicher Erkrankung der Haut. (PZtg. **37**. 642—43. 16/10. Elberfeld.) PROSKAUER.

Tommasoli und **Vicini**, *Kaliumdithiocarbonat.* Dieses durch Einw. von CS_2 auf Kalilauge bei Siedehitze dargestellte Präparat, das ll. ist im W., wl. in A. und an der Luft zerfließt, haben Vff. mit gutem Erfolge gegen verschiedene Hautkrankheiten angewandt. Sie schließen sich der Ansicht UNNA's an, wonach die Schwefelverbb. nicht an sich, sondern erst durch Freiwerden des sich entwickelnden H_2S wirksam sind. Das Kaliumdithionat wird in Form von Salben und in wss. Lagg. bis zu 5% gut vertragen; stärkere Dosen (bis zu 33%) haben zuweilen unangenehme Nebenwirkungen. (MD. **14**. 427; PCH. **33**. 583.) PROSKAUER.

W. Brandes, *Kreosot und Guajakol.* Vf. thut an zwei Beispielen dar, daſs Kreosot und Guajakol in den Handel kommen, welche den Anforderungen des D. Arzneibuches nicht entsprechen. Die beiden von ihm untersuchten Proben waren Holzteerdestillate, welche einem höchst unvollkommenen Destillationsprozeſs unterworfen gewesen waren. Das Kreosot enthielt z. B. 19%, das Guajakol sogar 31% an indifferenten Ölen. Derartige Präparate können, da sie in ziemlich groſsen Dosen verordnet zu werden pflegen, schädliche Einflüsse auf den Organismus ausüben. (ApZ. 7. 510. 5/10. Hannover.) PROSKAUER.

Carl Hartwich, *Beitrag zur Kenntnis der Strophanthus- und einiger mit denselben verwandter Samen.* Die Gattung Strophanthus wurde von DE CANDOLLE (1802) in drei Arten aus Afrika (hispidus, laurifolius, sarmentosus) und ein aus Asien (dichotomus) beschrieben. Später kamen von Strophanthusarten stammende Pfeilgifte, höchst energische Herzgifte, nach Europa, so die Gifte von *Inée* oder *Onage* (von Str. hispidus DC), *Kombé* oder *Gombi* (von Str. Kombé), *Wanikagift* und wahrscheinlich das *Kafferngift.* Die beiden letzteren sind nicht genauer bekannt, die beiden ersteren sind identisch. Die zur pharmazeutischen Beurteilung der Samen dienenden Merkmale, wie äuſsere Beschaffenheit, bitterer Geschmack und einige chemische Rkk. zum Nachweis der Abwesenheit von Stärke, von Alkaloiden und von Gerbsäure reichen nach den Unterss. des Vfs. nicht überall aus und treffen auch nicht überall zu. Es giebt zahlreiche Strophanthussamen, welche die Anforderungen des deutschen Arzneibuches erfüllen und doch kein Strophanthin nachweisen lassen. Es ist demnach zur wahren Wertbestimmung der Strophanthussamen der Nachweis von Strophanthin, und zwar in nicht zu geringer Menge am meisten geeignet. Soweit es ging, untersuchte Vf. in dieser Hinsicht 1. mikrochemische Querschnitte des Samens, 2. eine nach dem deutschen Arzneibuch hergestellte Tinktur, wobei aber das fette Öl aus dem Samen mit Ä. ausgezogen wurde, 3. den nach Verdampfen der Tinktur zurückgebliebenen dicken Extrakt, und ergab sich hierbei, daſs die mikrochemische Unters. schon alle erlangbaren Aufschlüsse liefert. Bei guten Sorten zeigt ein Querschnitt durch den Samen auf dem Objektträger mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bedeckt folgendes: Das Endosperm wird fast sofort schön grün, vorher jedoch oft einen Moment blau, meist weniger intensiv grün werden die Kotyledonen. Die Farbe geht allmählich durch bläulich in rot über, wird dann grau und verblaſst schlieſslich. Bei geringeren Sorten wird nur das Endosperm grün und der Embryo durch gelb direkt rot, oder es werden noch die Epidermis, ferner die zunächst darunter liegenden Zellschichten und die Umgebung der Gefäſsbündelanlagen grün. Mindestens muſs bei der Prüfung auf Strophanthin das Endosperm intensiv grün werden, u. läſst sich diese Rk. schon sehr gut mit der Lupe beobachten. Bei der Tinktur und dem Extrakt werden drei Tropfen, resp. ein Stückchen von doppelter Stecknadelkopfgröſse mit einem halben Tropfen Fe_2Cl_6-Lsg. versetzt u. drei Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben. Der hierbei entstehende braune Nd. wird nach 1 Std. grün, und diese grüne Farbe muſs ca. 3 Stdn. bleiben.

Vf. untersuchte folgende Sorten: 1. Die *offizinellen Sorten:* a. *Hispidussamen* von Strophanthus hispidus, braun, nicht stark behaart, durchschnittlich schmäler wie die Kombésamen, Länge 11—15 mm, Breite 3,0—3,5 mm. — Rk. mit H_2SO_4: Endosperm (End.) und Embryo (Emb.), sehr intensiv grün. — Kapseln: schlank, nach beiden Seiten stark verschmälert und gebogen. — b. *Kombésamen* von Strophanthus Kombé, grüngrau, nach längerer Zeit ins Bräunliche übergehend mit vorherrschend grünem Ton, stark behaart, fast pelzig, Länge 9—15 mm, Breite 3—5 mm. — Rk. mit H_2SO_4: teils kräftig, teils schwach, und erscheint daher die Kombésorte weniger zuverlässig, wie die Hispidussorte. — Kapseln: weniger schlank und nicht gebogen. — Die Samen sind in derselben Kapsel aus dem Grunde derselben kürzer u. breiter,

als aus der Mitte. — 2. *Neue Sorten:* a. *Sierra Leone*, hell grünlich-grau, manche Samen mehr bräunlich, ziemlich stark reihenförmig behaart, Länge 11—19 mm, Breite 3—6 mm, Geschmack sehr bitter, Rk. mit H_2SO_4: End., äußerste Zellschichten des Emb. und Gefäßbündelanlagen nach einer Minute spangrün. — b. *Zwei Sorten von Moxambique:* Die eine, dem Hispidussamen sehr ähnlich; braun; Länge 9—17 mm, Breite 2,5—5,5 mm; Rk. mit H_2SO_4: End., Epidermis und daran grenzende Emb.-Zellschichten spangrün; Amylum vorhanden. — Die andere: kleinere Samen von 11—12 mm Länge und 3 mm Breite; braun; sehr bitter; Rk. auf Strophanthin. — 3. Zwei den offizinellen sehr ähnliche Sorten, aber ohne Strophanthin u. mit Oxalatdrusen in den Kotyledonen. a. *Senegal*, schmutzig graubraun, schwach bitter: Rk. mit H_2SO_4: rot. — b. *Lagos*, bitter, Behaarung samtartig; Rk. mit H_2SO_4: rot. — 4. Vier Sorten ohne Strophanthin, mit Oxalatdrusen: a. *Niger-Kapsel*, kurz graubraun behaart; im End. spärlich Amylum. — b. *Deutsch-Ostafrika*, braun, nicht stark behaart, bitter, Amylum im End.; Haarschopf 7,5 cm lang. — c. *Togoland*, graubraun, kurz und ziemlich stark behaart; wenig bitter; im End. Amylum; Haarschopf 5 cm. — d. *Strophanthus Baol vom Senegal*, braun, kurz behaart, etwas bitter; Haarschopf 1,4 cm. — 5. *Eine Sorte vom Ober-Niger*, Haare weißlich bis bräunlich, seidenglänzend als pelziger Überzug, ohne Strophanthin; — ferner eine Sorte *Strophanthus lanuginosus vom Sambesi* mit etwas Strophanthin, sehr stark behaart. — Fast weiße Samen erhielt CHRISTY (1887) von der Balantyre Mission aus Ostafrika. — 6. Zwei Sorten mit kahlem Samen: a. *Lagos*, gelbbraun, bitter, ohne Strophanthin. — b. *Sambesi*, gelblich-grau, zuweilen schwärzlich, kaum bitter; Rk. mit H_2SO_4: gelblich, dann schmutzig rot. — 7. *Kapsel von der Insel Los*, Samen graubraun, ziemlich stark behaart, eine Spur bitter, enthält Strophanthin und oxalsauren Kalk. 8. a. Strophanthus Fischeri Aschs. et Schum., braungelb, stark behaart, ohne Strophanthin. — b. Strophanthus Emini Aschs., graugrün, reihenförmig behaart, wenig bitter, ohne Strophanthin. — 9. *Strophanthus dichotomus DC* aus Java, lebhaft braun, kahl; Rk. mit H_2SO_4: gelb.

Folgende Samen dienen als Verfälschungen der Strophanthussamen: 1. *Strophanthus von Westafrika*, schwarzbraun, ohne Strophanthin, ist völlig wertlos. — 2. *Kicksia afrikana Benth.*, lebhaft rotbraune Samen mit einem 4 cm langen Fortsatz am Ende. — 3. *Holarrhena antidysenterica Wallich*, stark bitter, graubraun bis braun, enthält Wrightin (identisch mit Ceressin). — 4. *Beaumontia grandiflora Wallich*, braun, Schopf mit weißglänzenden Haaren, schwach bitter, Oxalatdrusen; dient nicht als Verfälschung. — Es sind vier Tafeln mit Zeichnungen von Kapseln, Faserbündeln, Samen, Quer- und Längsschnitten, Endospermzellen etc. beigefügt, welchen die allgemeine Beschreibung der Kapselgestalt, des Pericarps, des Samens des Endosperms u. des Embryos vorausgeht. (Ar. **230**. 401—33. 8/10.) WACHTER.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Lemberg, *Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale.* Vf. setzt die Mitteilungen über charakteristische Mikroreaktionen fort (**91**. II. 361). Um Chlor in Skapolith kenntlich zu machen, bringt er eine verd. Lsg. von 6% HF, 2% $AgNO_3$, 4% HNO_3 auf, reduziert AgCl entweder in unmittelbarem Sonnenlichte oder durch Pyrogallol (1 ccm Lsg. mit 0,4% HNO_3, 0,2% $AgNO_3$, 0,01 g Pyrogallol). Vor der Belichtung ist der Schliff abzuwaschen u. während derselben mit einer Wasserschicht zu versehen. Beigemengter $CaCO_3$ ist vorher mit verd. HNO_3 zu beseitigen, FeO-haltige Verbb. (FeF_2 scheidet Ag aus $AgNO_3$ ab) werden durch Hinzufügen von Kaliumpermanganat zur Einwirkungsflüssigkeit (4 mg schweres Körnchen desselben in 0,5 ccm der sauren Ag-Flüssigkeit) oxydiert. Marialit u. Dipyr 10 Min. mit Ag-Salz

behandelt und belichtet, werden recht kenntlich. Auch zum Nachweis von Hauyn eignet sich diese Rk. Zur Entscheidung der Frage, ob das im Eudialyt vorhandene NaCl auf mechanische Beimengung von Sodalith zurückzuführen ist oder zum Minerale gehört, wurde auch dieser mit der Lsg. behandelt. Es bildete sich ein brauner Überzug, der zum Teil von Ag_2S mit herrührt, was darauf hinweist, daſs auch S vorhanden ist. Wird H_2S durch $KMnO_4$-Lsg. oxydiert, dann erscheint der AgCl-Überzug rein violett. Schliffe von Lasurstein überziehen sich bald unter der Reagensflüssigkeit mit braunem Überzuge. — Schwefel kann man (etwa im mechanischen Gemenge mit Cölestin) dadurch hervortreten lassen, daſs man braunes Tl_2S erzeugt (durch Erwärmen mit einer $TlNO_3$- und 15%ig. KOH-Lsg. im Verhältnis 1 : 3). — Olivenit, Adamin und Mimetesit, also arsensaure Salze, bedecken sich mit einem braunen Ag_3AsO_4-Überzug, wenn 14% $AgNO_3$ und 22% Essigsäurelsg. darauf einwirken, so kann man Mimetesit neben Pyromorphit gut nachweisen. Calcit mit neutraler $AgNO_3$-Lsg. von 10% in der Wärme behandelt, überzieht sich mit einer Ag_2CO_3-Haut, setzt man nach Abspülen Kalichromat hinzu, so bildet sich rotes Ag_2CrO_4; so lassen sich auch andere Carbonate, wie Witherit und Alstonit, nach längerer Einw. auch Aragonit, ferner Strontianit, Magnesit und Dolomit nachweisen. Da Cölestin durch Erwärmen mit K_2CO_3-Lsg. sich bald mit einer Schicht von Sr-Carbonat überzieht, Baryt aber kaum angegriffen wird, so kann obige Rk. auch zur Unterscheidung von diesen beiden Sulfaten verwendet werden; auch für Gips und Anhydrid gilt dieselbe. Oxalsaurer Kalk mit neutraler $AgNO_3$-Lsg. behandelt, geht in oxalsaures Silber über, das man reduziert oder in das rote chromsaure Salz überführt. Man kann daher auf Calcit oder Apatit eine Oxalatschicht erzeugen und diese in das Ag-Salz überführen, das gilt auch für Melilith. — Chabasitschliffe, mit 30% $AgNO_3$-Lsg. in der Kälte behandelt, werden durch Kaliumchromat sofort rot gefärbt; unverändert blieben dagegen bei dieser Operation auch nach längerer Einw.: Thomsonit, Skolezit, Leonhardit, Leucit, Analcim. Von Calcit unterscheidet man Chabasit durch Anwendung einer 10%ig. $TlNO_3$-Lsg. u. Zugeben von Kaliumchromat, Calcit wird farblos bleiben, der Chabasit sich mit dem gelben Tl-Salz bedecken. — Lebhaft gefärbte Ferrocyanmetalle, wie solche von Fe u. Cu, können zum Nachweis der letzteren dienen, wenn man 2 Tropfen einer 6%ig. HF-Lsg. und 1 Tropfen Ferrocyankaliumlsg. unmittelbar vor dem Gebrauche gemischt einwirken läſst — so sind Körner von Fe-reichem Cordierit leicht von Quarz zu unterscheiden. — Im Anschluſs hieran werden noch folgende Verss. mitgeteilt. Auf *Gehlenit* (1) wirkte 156 Stdn. bei 200° 10%ig. K_2CO_3-Lsg., wobei ein K-Silikat entstand (2, zugleich noch mit etwas Gehlenit) und $CaCO_3$. — *Batrachit* (CaMg-Olivin) 156 Stdn. bei 200° mit 20% K_2CO_3-Lsg. giebt nach Abzug von $CaCO_3$: 3; mit 18% Na_2CO_3-Lsg. 8 Monate bei 100° entsteht aus Na_2CO_3 und austretendem $CaCO_3$: Gaylussit in schönen Krystallen u. Silikat (4). — Folgende Verss. lehren, daſs die so oft in metamorphen Gesteinen auftretenden, schwer durch Säuren angreifbaren Silikate, wie Turmalin, Staurolith, Topas, Disthen und Andalusit durch alkal. Lsgg. verhältnismäſsig leicht umgewandelt werden. Roter Turmalin von Schaitansk 586 Stdn. bei 200° mit 12%ig. Na_2SiO_3-Lsg. wurde bis auf 26% in Silikat 5 umgewandelt. Der Mg-reiche Turmalin von Gouverneur wurde dagegen nur wenig umgewandelt. Staurolith von Zillerthal 586 Stdn. bei 200° mit Na_2SiO_3 (12%) behandelt, lieferte Silikat 6, abzügl. 21% unveränderten Silikates; unter der Neubildung war reichlich Analcim. Nach ähnlichem Vers. war auch Beryll bis auf einen kleinen Rest zu zerlegen. Cordierit 300 Stdn. bei 200° mit 15%ig. K_2SiO_3-Lsg. lieferte 7, mit 14% Na_2SiO_3 das Silikat 8. — Um die Frage nach der Konstitution Al-haltiger Silikate zu studieren, unternahm Vf. einige Verss., Silikate mit anderen Sesquioxyden herzustellen, mit denen sich leichter Umsetzungen herbeiführen lassen, so stellte er das Silikat H_2O, Na_2O, $Bi_2O_3 6SiO_2$ her, einmal durch vorsichtiges Schmelzen des Salzes $Na_2SiO_3.8H_2O$, Er-

hitzen mit 6 g wasserfreiem $BiCl_3$ während 175 bei 210° u. dann auch unter gleichen Verhältnissen aus dem $1^1/_2$ sauren Natronsilikat.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
1.	6,74	28,42	24,23		36,11	4,01	—	—
2.	4,54	34,63	29,77		5,30	4,74	20,98	—
3.	16,07	42,29	—	5,69	3,38	28,61	3,94	—
4.	21,70	41,38	—	6,16	0,57	28,96	—	1,34
5.	8,43	52,07	24,28		—	0,17	—	14,32
6.	5,79	47,11	35,91		—	0,84	—	10,35
7.	8,51	40,43	29,20		—	7,45	14,41	—
8.	11,23	48,50	23,10		—	5,40	—	11,77

(ZDG. **44**. 224—42.) SAUER.

F. Janda, *Einige Idrianer Mineralien und Gesteine.* Das Korallenerz, der Zinnobersandstein und der Idrialit werden beschrieben und aufserdem noch eine als Gasschwarz bezeichnete Substanz, welche dem Asphalt ähnlich ist. Beim Erhitzen schmilzt das Gasschwarz nicht, sondern sintert nur, und es entwickelt sich ein starker aromatischer Geruch ohne Rufsabscheidung. Beim Anfange des Glühens einer feuchten Substanz wurde ein Geruch nach Petroleum wahrgenommen. Der Vf. glaubt, dafs das Gasschwarz das flüchtige Prod. einer natürlichen Destillation sei, deren Rückstand das Idrialin ist. (Ö. **40**. 483—85. 1/10.) BODLÄNDER.

Julius Thiel, *Beiträge zur Kenntnis der nutzbaren Mineralien des bayrischen Waldes mit spezieller Berücksichtigung des Silberberges bei Bodenmais.* Die untersuchten Produkte stammen aus den Bergwerken des mit der Bischofshaube gekrönten Silberberges. Vor allem ist es der *Magnetkies*, der in mächtigen Lagern hier auftritt und mit anderen Eisenerzen zur Darst. von Eisenvitriol und Potée (Polierrot) dient. Derselbe enthält Fe 61,59%, S 38,15%, neben Spuren von Zink und Kupfer und einem Silbergehalt von 0,0042%, D. 4,508. Die Formel dafür ist also nach dem Vf. und den Analysen anderer $Fe_{11}S_{12}$. — *Zinkblende:* D. 4,025 mit Zn 55,13%, Cd 0,28%, Fe 11,05%, S 33,54%, woraus die Zus. 22ZnS.5FeS sich ableitet. Die Zinkblende wird mit dem Magnetkies der Verwitterung hier ausgesetzt. — *Bleiglanz.* Derselbe kommt hier nur beschränkt vor, sein Ag-Gehalt schwankt zwischen 0,34 bis 0,68%. Die atomistische Zus. ist Pb 84,16%, Fe 0,47%, Zn 1,09%, Ag 0,40%, S 13,88%. — *Magneteisen* kommt zwischen Schwefelmetallen eingesprengt vor. Die blätterige Varietät enthält bei D. 4,951 68,38% Fe_2O_3, 30,85% FeO, 0,77% MnO. Titan war nicht vorhanden. — *Arsenkies* vom Hühnerkobel bei Rabenstein besitzt nach der Analyse bei D. 6,00 eine Formel: $5FeS_2.Fe_6As_{11}$ (47,18% As, 17,68% S, 34,67% Fe).

Die Erze des Silberberges werden in der Weise nutzbar gemacht, dafs sie zuerst auf Holzstöfsen durchgebrannt und aufgeschlossen werden; alsdann werden sie zerkleinert und von der Gangart geschieden. Mitunter werden sie noch in Haufen gestürzt und 4—5 Jahre der Verwitterung ausgesetzt. Das Abbrennen des zweiten Holzrostes dient zur Unterstützung der zuweilen zurückgebliebenen Verwitterung, die in den äufseren Zonen eine Vitriolbildung, in den inneren Schichten eine Eisenoxyd-, bezw. Ferrihydratbildung veranlafst. Dies kommt daher, dafs die im Erzhaufen herrschende Wärme im Innern über 150° beträgt und den S förmlich nach aufsen sublimiert, wo er oxydiert wird. Die eisen- und kupferhaltigen Erze, Salzerze genannt, dienen ausschliefslich zur Vitriolgewinnung, die inneren mehr aus Eisenoxyd bestehenden „Stockerze" zur Potéebereitung. Die Verwitterungsstadien hat Vf. analytisch verfolgt u. ist dabei zu den in nachstehender Tabelle verzeichneten Resultaten

gelangt. Die Potée wird durch Rösten, wobei auch der Schwefel gröfstenteils entfernt wird, Auslaugen und Schlämmen bereitet.

	1. Aufbereitung d. Erze. In W. l. 10%	2. Aufbereitung d. Erze. In W. l. 5,8%	Nach einj. Verwitter. In W. l. 21,80%	Nach zweij. Verwitter. In W. l. 62,30%	Nach dreij. Verwitter. In W. l. 20,50%	Nach vierj. Verwitter. In W. l. 90%
SO_3	48,07	48,30	49,55	48,80	47,00	47,80
Al_2O_3	—	3,84	—	—	—	3,02
CuO	Spur	Spur	Spur	Spur	2,44	2,32
FeO	22,65	38,53	42,00	39,75	39,00	39,00
MnO	2,88	1,80	0,41	0,67	1,10	1,01
ZnO	7,28	1,34	0,93	2,20	1,18	0,98
CaO	7,77	2,17	—	5,22	5,50	2,60
MgO	—	—	—	—	—	0,54
K_2O	10,44	4,72	3,22	2,41	4,63	1,65
Na_2O	—	—	2,22	—	—	—

Erzrückstände:

	Nach 1. Aufbereitung. In W. unl. 99%	Nach 2. Aufbereitung. In W. unl. 94,20%	Nach einj. Verwitter. In W. unl. 79,20%	Nach zweij. Verwitter. In W. unl. 37,70%	Nach dreij. Verwitter. In W. unl. 79,50%	Nach vierj. Verwitter. In W. unl. 10%
$Fe_{11}S_{12}$ . . .	80,10	75,44	54,33	56,09	54,24	55,82
ZnS	11,49	0,47	9,27	23,57	12,92	9,04
Fe	5,73	19,06	15,33	10,85	15,87	14,02
MnS	—	1,18	—	—	2,21	—
Cu_2S	—	—	—	—	2,50	—

Die Stockerze enthalten nach vierjähriger Verwitterung 40,40% in W. l. Verbb., und zwar SO_3 50,86%, FeO 44,77%, MnO 0,23%, ZnO 1,20%, CaO 0,25%, MgO 0,78%, K_2O 0,81%. In W. unl. Verbb. 59,60%: Fe 58,91%, S 22,73%, SO_3 2,27%, S (frei) 0,13%, Mn 0,31%, Zn 3,50%.

Rohpotée und *gereinigtes Potée* bestand aus:

Fe_2O_3	84,81	88,76
SO_3	1,49	0,57
H_2O	3,10	1,25
Gangart	9,96	9,87.

Unter den sekundären Bildungen, durch Umwandlung ursprünglicher Mineralien entstanden, gehört ein mit dem Namen „*Zinkvitriol*“ belegtes Produkt zu den interessantesten Neubildungen. Dasselbe enthält: SO_3 36,59%, Al_2O_3 10,87%, ZnO 4,26%, FeO 1,91%, MnO 0,60%, MgO 2,56%, H_2O 44,05%, Cu u. Co in Spuren.

Aus der Zus. lassen sich zwei Formeln berechnen:

$$1.\quad 2[Al_2(SO_4)_3] + 3ZnSO_4 + 50\ W.$$
$$2.\quad 13[Al_2(SO_4)_3] + 7ZnSO_4 + 3FeSO_4 + 3MnSO_4 + 8MgSO_4$$

mit 305 W. Letzterer Formel giebt Vf. den Vorzug. Die Entstehung dieses Zinkvitriols scheint, wie die Spuren Kadmium hinweisen, aus Zinkblende vor sich gegangen zu sein. Ähnlich diesem Zinkvitriol findet man auch einen *Eisenvitriol*, dem die Zus.:

$$60FeSO_4 + 4ZnSO_4 + MnSO_4 + 8MgSO_4 + 500\ W.$$

zukommt. Ein anderes in Altungen des Silberberges auftretendes Zersetzungsprodukt ist der *Grubenschwand*, eine im feuchten Zustande schmierige M., welche als sog.

weifser und gelber Grubenschwand vorgefunden wird (ersterer Winebergit von Gümbel benannt). Der gelbe Grubenschwand hat eine mehr dem Pisophan entsprechende Zus.:

$$KHSO_4 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 4Fe_2(OH)_6 = 11\ W.$$

Beide sollen Zersetzungsprodukte von Schwefelkies und Feldspat sein. — Ferner ist der *Brauneisenstein* zu erwähnen, der mit dem blauen Vivianit eine analoge Zus. hat, die nach Vf.:

$$7(FeO)_3P_2O_5 + 8H_2O + (Fe_2O_3)_3(P_2O_5)_2 + 8H_2O$$

ist. Weniger häufig findet sich der *Thraulit* vor, dem die Formel:

$$2Fe_2O_3.4SiO_2 + 5H_2O$$

zukommt. Einige andere dort vorkommende Mineralien, die Vf. analysierte, waren noch ein *Metaxit* aus Stemmas bei Wunsiedel, D. 2,523, SiO_2 43,39%, Al_2O_3 6,01%, MgO 36,60%, FeO 1,51% und H_2O 12,65%. — Der *grüne Feldspat* gab Zahlen, welche mit den von Berndt, Potyka u. v. Gümbel angegebenen übereinstimmten. Ein *Eisenthongranat* von Brandten bei Bodenmais, D. 4,100, besafs die Zus.:

SiO_2 35,37%, Al_2O_3 17,56%, Fe_2O_3 6,90%, FeO 32,26%
MnO 1,69%, CaO 1,52%, MgO 3,55%, H_2O 0,58%.

Ein wesentlicher Gemengteil des Pegmatites ist der *weifse Glimmer*, der besonders schon in den Steinbrüchen von Frath vorkommt, D. 2,702. Er enthält:

SiO_2 42,76%, Al_2O_3 37,08%, Fe_2O_3 2,75%, FeO 1,35%
MgO 0,05%, K_2O 8,62%, Na_2O 0,84%, H_2O 7,40%.

Brauner Glimmer, als Hauptbestandteil des Dichroitgneifses des Silberberges, D. 2,965, zeigte folgende Zus.:

SiO_2 33,14%, Al_2O_3 18,45%, Fe_2O_3 9,03%, FeO 13,60%, MnO 0,78%, CaO 0,28%
BaO 0,23%, MgO 11,64%, K_2O 4,33%, Na_2O 1,45%, H_2O 8,04%.

Beide Glimmerarten weichen also bedeutend von einander ab. Letzterer enthält auch As, (Sn), Cu, Pb und (Bi). (Sitz. Ber. Physik. med. Soc. Erlangen. **24**. 57—82. Lab. d. Prof. Hilger.) Proskauer.

Theodor Sternberger, *Ein neues Uranpecherzvorkommen im Přibramer Bergbaue.* An einer von dem bekannten Vorkommen auf dem Johannigange 1400 m horizontal 150 m vertikal entfernten Stelle des Ganges Nr. 6 fand sich in einer Teufe von 428 m ein neuer Uranpecherzanbruch. Das Erz ist ebenso wie auf dem Johannigange und wie in Joachimsthal von rotbraunem Kalkspat begleitet und von dünnen Häuten von Bleiglanz überzogen, so dafs es scheinbar eine hellere Farbe und Metallglanz besitzt. Es bricht in derben oder nierenförmigen Aggregaten; die letzteren sind konzentrisch schalig, stenglig und „von Flächen begrenzt". Das ganz reine Erz enthält 0,022% Ag und 9% Pb, das vom Johannigange 0,055% Ag und 13,5% Pb, das vom Geistergange in Joachimsthal 0,010% Ag und 2,5% Pb. (Ö. **40**. 496—97. 8/10.) Bodl.

J. S. Diller, *Über Glimmerperidotit von Kentucky.* Das Gestein ist nahe verwandt mit dem von Koch beschriebenen *Olivinglimmerfels* aus dem Harze (vergl. **90**. I. 290), nur dafs im Gegensatz zu dem Harzer Gestein, aus dem der Olivin als auffallend frisch beschrieben wird, im amerikanischen Gestein aller Olivin serpentinisiert ist. Dieses Mineral, u. noch mehr vorwaltend ein gelegentlich zu Chlorit umgewandelter Biotit sind die beiden Hauptbestandteile des einen 6 m mächtigen Gang bildenden Gesteins, daneben Perowskit, Chromeisen (?), Apatit, Muscovit, Magneteisen, Kalkspat und einige andere Prodd. der Zers. Eine von W. F. Hillebrand angeführte Analyse des Gesteins ergab:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	NiO	CoO	CaO	BaO
33,84	3,78	5,88	0,18	7,04	5,16	0,16	0,10	Spur	9,46	0,06

MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	P_2O_5	Cl	F	CO_2	Summe
22,96	2,04	0,33	7,50	0,89	0,05	Spur?	0,43	99,86.

(Sil. [3.] **44**. 286—89. 1/10. Washington. Geol. Landesaufnahme der Vereinigten Staaten.) NIES.

C. Friedel, *Künstliche Darstellung des Percylits.* Percylit, Pb(OH)Cl.Cu(OH)Cl, wird durch Mischung von Kupferchlorür und Bleihydroxyd leicht erhalten, bei langsamem Verfahren in guten Krystallen. Die quadratischen Formen stimmen mit denen, welche MALLARD und CUMENGE (**92**. I. 95) an ihrem Boleït beschrieben, so genau überein, daſs der Vf. an eine Identität des Boleït mit Percylit zu glauben geneigt ist, von dem nur ein Chlorsilbergehalt den Boleït unterscheidet. Neben den blauen Krystallen des Percylits bilden sich bei dem Prozeſs auch farblose, die nach dem optischen Verhalten und nach dem Aufbrausen mit Säuren *Bleihornerz* zu sein scheinen. (BMfr. **15**. 96—101. 30/7. [14/4.*] Paris.) NIES.

F. Katzer, *Beiträge zur Mineralogie Böhmens. Arsenopyrit* (Arsenkies) in zentimeterstarken Adern u. Schlieren im Quarzfeld eines Ganges in Granit, welcher dem mittelböhmischen Granitgebirge angehört. — *Zinkblende* und *Siderit* zusammen mit Bleiglanz, Kupfer und Arsenkies mit Quarz als Gangart auf Halden der Gegend von Heraletz, im Gebiete des durch seinen Bergbau bekannten böhmisch-mährischen Hochlandes gefunden. — *Wollastonit* vom Orlikberge bei Humpolitz mit Kalkstein in Granitgneiſs (?). — *Andalusit von Cejov* auf Pegmatitgängen im Bereiche einer Kontaktzone, zusammen mit Quarz, Cordierit und reichlichem Muscovit. — *Turmalin* von Kuhrau u. Benitz. (Die angeführten Analysen entsprechen in mehreren Punkten nicht den Anforderungen, die man an solche Analysen gegenwärtig stellen muſs, deshalb sei nur auf sie hingewiesen. D. Ref.) — *Cordierit von Humpoletz* beteiligt sich als wesentlicher Gemengteil in bis nuſsgroſsen Körnern an der Zus. von granitgneiſsartigen Gesteinen, die hier eine groſse Verbreitung gewinnen. — *Gips* von Alt-Straschnitz, in drusigen Aggregaten aus silurischer Grauwacke, zum Teil stark verunreinigt, ferner von Libochowitz aus den Baculitenmergeln (obere Kreide) in Form einzelner oder rosettig verwachsener Krystalle. Vf. knüpft hieran eine längere, recht selbstverständliche Erörterung über Entstehung von Gips durch Oxydation von Pyrit und Einw. der freien H_2SO_4 auf $CaCO_3$. (Tsch. **12**. 408—28.) SAUER.

O. Leneček, *Über Predazzit und Pencatit.* Predazzit nannte LEONARDI gewisse, lange für ein einfaches Mineral gehaltene Kontaktkalksteine, welche später als ein Gemenge von Calcit u. Brucit (MgO_2H_2) gedeutet wurden; als Pencatite trennte man ähnlich zusammengesetzt erscheinende, jedoch durch mutmaſslich organische Substanz ganz dunkel gefärbte Kalksteine, ebenfalls kontaktmetamorpher Art, ab. Eine groſse Anzahl von Forschern beschäftigte sich mit der Unters. dieser Gesteine; die mehrfache Abweichung ihrer Angaben forderte zu erneuter Unters. auf, welche der Vf. insbesondere auf Veranlassung TSCHERMAK's unternahm, und welche sich auf etwa 30 Handstücke von Predazzo und dem Vesuv (Pencatite) erstreckte. Die als besonders normal erscheinenden Predazzite und Pencatite bestehen vorwiegend aus einer mittel- bis feinkörnigen Calcitmasse, in welcher bis 0,6 mm im Durchmesser groſse rundliche, bisweilen auch scharf begrenzte Mineralkörner liegen mit auf reguläre, speziell oktaedrische Krystalle hinweisenden Umriſsformen. Unabhängig von dieser Form zeigt das sehr schwach doppelbrechende Mineral eine radialfaserige Struktur, Vf. hält es für Hydromagnesit, da es eben faserig u. nicht, wie der Brucit, blätterig ist. Dieser Hydromagnesit bildet also eine Pseudomorphose (wahrscheinlich nach Periklas, MgO, d. Ref.).

Der die Pencatite dunkel färbende Bestandteil ist, wie LEMBERG bereits betonte, Magnetkies. Als unwesentliche Bestandteile erscheinen Silikatkörner, die sich farblosem Pyroxen, Amphibol und Olivin zuweisen lassen, aufserdem stellt sich hier und da Periklas ein, dessen Umbildung in Serpentin angegeben wird. Hydromagnesit bildet aufserdem schon makroskopisch erkennbare papierdünne Überzüge der Kluftflächen des Predazzites, Brucit ist offenbar weit seltener, als man früher vermutete. Eine Bestätigung dafür, dafs die Predazzite, bez. Pencatite, in ihrem unveränderten Zustande nicht ein Brucit-Calcit-, sondern ein Periklas-Calcitgemenge darstellten, lieferte die Unters. von Dünnschliffen eines Pencatites von Canzacoli, welche noch reichlich Periklas in frischem Zustande und mit denselben Umrifsformen aufweisen, wie sie für gewöhnlich mit Hydromagnesit ausgefüllt sind. Auch in einem fast dichten, pechschwarzen Pencatit von Monzoni wurde noch reichlich frischer Periklas aufgefunden, der jedoch fast ausnahmslos vom Rande her in einer mehr oder minder breiten Zone in serpentinartige Substanz übergegangen war. Da die meist frischen Periklase in den an Magnetkies armen bis freien Stellen des Gesteines sich finden, so glaubt Vf., die Bildung des Magnetkies mit der Umwandlung des Periklas in Verbindung bringen zu sollen; (unserer Ansicht nach aber mit Unrecht. D. Ref.) Tsch. **12**. 429—42.) SAUER.

F. Becke, *Optischer Charakter des Meliliths als Gesteinsgemengteil.* Gemeinhin negativ, zeigt ein Teil der gesteinsbildenden Melilithe (aus dem Basalte vom Steinberge bei Hamm und des Schreckensteines bei Aufsig) positiven Charakter gleich jenem kürzlich von BODLÄNDER beschriebenen, beim Brennen von Portlandcement künstlich erhaltenen Melilith. Vf. zieht aus diesen Abweichungen den Schlufs, dafs die gesteinsbildenden Melilithe isomorphe Mischungen zweier Endglieder darstellen möchten, von denen das eine mit negativer Doppelbrechung z. B. in dem vesuvischen Humboldtilith vorliege, das andere aber, von BODLÄNDER beobachtete, noch nicht näher bekannt sei. (Tsch. **12**. 444.) SAUER.

R. Brauns, *Hauyn in den Bimssteinsanden der Umgegend von Marburg.* Merkwürdigerweise war bisher trotz mehrfacher Unterss. (v. SANDBERGER, F. ROTH und dem Vf.) in den Bimssteinsanden von Marburg Hauyn, den man, nach seiner Verbreitung in ähnlichen westlicher gelegenen Ablagerungen, hier hätte erwarten sollen, nicht gefunden worden. Das ist dem Vf. nunmehr geglückt. Im Bimssteinsand, 5^1, km südlich von Marburg (in der Nähe von Gisselberg) findet man fast in jeder Probe auf dem Objektträger, nachdem der Sand einer geeigneten Schlämmung unterworfen ist, ein noch frisches blaues Hauynkörnchen, die Hauptmenge des Minerales mag bereits verwittert und in eine trübe Masse übergegangen sein, die, wenn nicht geradlinige, die dodekaëdrische Spaltbarkeit anzeigende Konturen leiten, von verwitterten Bimssteinfragmenten nicht zu unterscheiden sind. Mit dem Nachweis des Hauyn hat man nunmehr in den Bimssteinsanden von Marburg sämtliche auch für das Laacherseegebiet charakteristische Mineralien festgestellt: Sanidin, Plagioklas, Augit, Hornblende, Glimmer, Titanit, Hauyn, Magnetit, Apatit, Zirkon, eine Kombination, welche so bezeichnend ist, und zusammen mit dem auch bei Marburg konstatierten nachtertiärem Alter dieser Sande darauf hinweist, dafs dieselben notwendigerweise in Zusammenhang mit den entsprechenden Ablagerungen des Laacher Sees zu bringen sind, deren am weitesten nach Osten vorgeschobene Teile sie bilden. (ZDG. **44**. 149—50.) SAUER.

B. Kosmann, *Über Hydrocalcit von Wolmsdorf in der Grafschaft Glatz.* Diese bisher noch nicht bekannte (vielleicht dem Hydromagnesit entsprechende, Ref.) Verb. wurde als Ausschwitzung in einem Hohlraume des Marmorgebirges von Wolmsdorf gefunden, sie bildet feinste, oft dicht verfilzte oder kugelig angeordnete Nadeln und besitzt in hervorragendem Mafse die Fähigkeit, W. zurückzuhalten, wie aus

folgenden Angaben hervorgeht. In der auf dem Filter verbliebenen feuchten, also von tropfendem W. befreiten Masse war vorhanden nur: 7,83% wasserfreie Substanz; 2,8% chemisch gebund. und 89,27% mechanisch aufgenommenes W. Das wasserfreie feste Mineral ergab:

CaO	Al_2O_3	MgO	CO_2	Org. Subst.
54,77	0,10	0,74	43,04	1,34

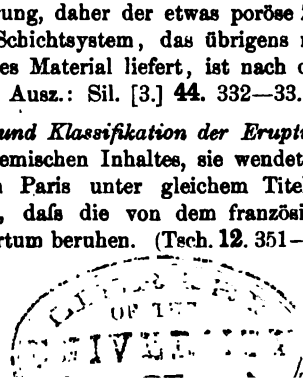
Auf einer Platte von ungebranntem Porzellan, ein Teil unter dem Rezipienten, ein anderer über H_2SO_4 getrocknet, liefert die Mineralmasse einen lederharten Kuchen, der im Mittel etwa 24,74% W. beim Trocknen bis 90° entweichen läfst, das würde, auf ein Hydrocarbonat berechnet, etwa der Verb. $CaCO_3.2H_2O$ entsprechen (berechnet $2H_2O$ = 26,47%). Vorliegende Verb. kann gewissermafsen als Hydrat der sog. Bergmilch betrachtet werden, über deren Entstehung man immer noch nicht im Klaren war. Vf. betrachtet nunmehr die Bergmilch als abgetrockneten, wie etwa die Soda seines Wassergehaltes durch Verwitterung verlustig gegangenen Hydrocalcit. (ZDG. **14**. 155—60.) SAUER.

E. Jannettaz, *Notiz über die färbende Substanz in den schwarzen Kalken der Pyrennäen.* Von den betr. Kalken sind nur 67,45% in Säuren l., der Rest besteht vorwaltend aus kleinen Granatkrystallen und zum kleineren Teil aus der färbenden Substanz (0,5% des Gesteins), die nach einigen Rkk. als Anthracit bestimmt wird. (BMfr. **15**. 101—4. 30/7. [14/4.*] Paris.) NIES.

C. L. Whittle, *Über ein Ottrelith führendes metamorphisches Konglomerat aus den Green Mountains, Vermont. Mit 2 Figg.* Die lediglich auf den mikr. Befund beschränkte Unters. bezieht sich auf ein phyllitisches Gestein, das metamorphische Prodd. eines dem Untercambrium angehörigen Konglomerats. Charakteristisch ist die Herausbildung eines bis zu einem Viertel und mehr der Gesamtm. des Gesteins darstellenden Ottreliths, neben dem Titaneisen, Rutil, Anatas, Chlorit, Feldspat (Albit) und Quarz auftreten. Nach den paragenetischen Verhältnissen ist der Vf. geneigt, etwa folgende Bildungsphasen anzunehmen: die ältesten Mineralien sind Rutil und das dem Eisenglimmer ähnliche Titaneisen; dann folgt der Quarz, der die genannten Mineralien ebenso oft als Einschlüsse enthält, wie der offenbar gleichzeitig gebildete Sericit. Später wurde der Feldspat und vermutlich durch eine Umbildung des Rutil Anatas gebildet. Dann erst, als die ursprünglich rein klastische Natur des Gesteins längst durch „metasomatische und dynamische Umwandlungen" verwischt war, wurde der Ottrelith gebildet, dessen Zers. zu Chlorit den letzten Akt der Bildungsfolge darstellt. (Sil. [3] **44**. 270—77. 1/10. [März.] Cambridge. Massachusetts.) NIES.

L. S. Griswold, *Die Wetzsteine (Novaculit) von Arkansas.* Der Vf. nimmt für die Bildung des Novaculits, des bekannten und geschätzten Arkansas-Wetzsteins, der in seinen reinsten Varietäten bis zu 99,5 Kieselsäureanhydrid enthält, eine mit der der gewöhnlichen Sandsteine durchaus übereinstimmende Bildung durch einfachen Absatz an. Ursprünglich etwas kalkhaltig, verlor dann der kieselige Quarzsandstein später diesen Kalkgehalt durch Auslaugung, daher der etwas poröse Zustand des Gesteins. Das bis zu 360 m mächtige Schichtsystem, das übrigens nur in einzelnen Schichten ein für Wetzsteine brauchbares Material liefert, ist nach den Funden von Graptolithen altsilurischen Alters. (Im Ausz.: Sil. [3.] **44**. 332—33. 1/10.) NIES.

H. Rosenbusch, *Über Struktur und Klassifikation der Eruptivgesteine.* Vorliegende Abhandlung ist wesentlich polemischen Inhaltes, sie wendet sich gegen eine von MICHEL-LÉVY im Jahre 1889 in Paris unter gleichem Titel veröffentlichte Broschüre und versucht nachzuweisen, dafs die von dem französischen Gelehrten gegen den Vf. gerichteten Angriffe auf Irrtum beruhen. (Tsch. **12**. 351—96.) SAUER.



J. E. Hibsch, *Kurze Übersicht des allgemeinen geologischen Aufbaues des böhmischen Mittelgebirges.* Das ganze Mittelgebirge, das im Norden durch den Abbruch des Erzgebirges, im Süden durch das im Elbthale zwischen Libochowan und Czernosek auftauchende Grundgebirge begrenzt ist, im Osten und Westen mangels genauer Unterss. dagegen in seinen Grenzen sich noch nicht bestimmen läfst, ruht auf Grundgebirge auf, an dessen Zus. sich wesentlich Gneifs, Glimmerschiefer, Hornblendeschiefer, körniger Kalk, Granit und Quarzporphyre beteiligen. Hier und da taucht dieses inselartig u. durch Erosion bloſsgelegt zwischen den jüngeren Eruptivmassen auf, so im Elbthale bei Libochowan, bei dem Dorfe Milleschau u. südlich davon bei Watislaw, südlich von Auperschin im Bielathale u. endlich bei Bilin. Unmittelbar über dem Grundgebirge folgen mit Anschluſs aller dazwischen liegenden Formationen Ablagerungen der Kreidezeit, die hier im Gebiete des Mittelgebirges, im Gegensatze zu der gewaltigen Entwickelung von Quadersandstein in der sächsisch-böhmischen Schweiz, sich vorwiegend als thonige und kalkige Sedimente, wahrscheinlich senonen oder oberturonen Alters, darbieten. Auf die Kreidegebilde folgen unter-, bez. mitteloligocäne Sandsteine, auf diese der Abbruch des Erzgebirges und die Eruption der mittelgebirgischen vulkanischen Massen. Diese sind vorwiegend basischer Natur, so daſs Basalte vorherrschen, Phonolithe u. Tephrite eine mäſsige Verbreitung gewinnen, Trachyte mit nur einem SiO_2-Gehalte 64,7% aber schon selten sind. Die Basalte bilden vorzugsweise ausgedehnte Ströme und Decken. Tiefenformen dieser Effusivmassen stofflich und strukturell alten Dioriten, Syeniten und Gabbros gleichend, u. wie diese von intensiven Kontakterscheinungen begleitet sind am sog. Rongstock im Elbthale bei Priesen aufgeschlossen (vgl. **90.** I. 62). Den Phonolithen, oft reich an Plagioklas, ist gewöhnlich kuppenförmige oder kurz stromartige Aufstauung eigen, sie treten an vielen Punkten, ihres Tuffmantels durch Erosion entkleidet, in charakteristischen Formen zu Tage. Echte Andesite scheinen dem Mittelgebirge zu fehlen, ebenso wie auch Melilithbasalte. Die stellenweise in groſser Mächtigkeit und weiter Verbreitung aufgehäuften Basalttuffmassen (andere Tuffe fehlen) führen oft reichlich Bomben und Lapilli, sie wechsellagern bisweilen mit eigentümlichen Thonen und Flötzchen von Pechglanzkohle und treten endlich an einigen Punkten in Verb. mit Polierschiefern auf (so bei Auſsig, Leinisch, Mentau). Hier u. da sind Ausbruchstellen der Vulkanmassen zum Teil sogar in noch erkennbaren Kratern (in den Thälern der Elbe und u. Polzen) nachzuweisen. Was die Folge der Eruptivmassen nach ihrem chemischen Bestande betrifft, so machten basaltische Gesteine den Anfang und Schluſs, während Phonolithe und Trachyte der Zwischenzeit angehören. Während und nach Abschluſs der Eruptionen fand im Westen des Mittelgebirges ein weiteres Einsinken statt, und es gelangten in diesen Depressionen in der Untermiocänzeit die Braunkohlenflötze von Karbitz, Mariaschein, Osseg, Dux, Brüx, Komotau zur Ablagerung. (Tsch. **12**. 397—407.) SAUER.

W. Salomon, *Neue Beobachtungen aus den Gebieten der Cima d'Asta und des Mte. Adamello.* Von den vier gröſseren aus dem östlichen Südtirol bekannten Eruptivstöcken, der Dioritmasse von Klausen, den variabel zusammengesetzten Stöcken von Predazzo und Monzoni und dem granitischen Massiv der Cima d'Asta waren bisher allein von letzterer, obwohl an deren eruptiver Natur nicht zu zweifeln war, Kontakterscheinungen nicht bekannt. Jüngst hat nun ROTHPLETZ auch hier solche aufgefunden, Vf. hat sie weiter verfolgt und an nicht weniger als acht rings um das Massiv angeordneten Punkten nachweisen können. Die Kontaktgesteine zeigen die charakteristische Struktur, führen charakteristische Kontaktmineralien und sind aus quarz- u. gneifsphyllitischen Komplexen hervorgegangen. — Im Bereiche der Adamellogruppe, u. zwar im Randgebiete des Tonalits, ist seit langem ein grobflaseriges gneifsartiges, groſse Hornblendekrystalle führendes Gestein bekannt. Allmähliche Übergänge verbinden es mit Tonalit, scharf schneidet es an den nach auſsen folgenden

Kontaktschiefern ab. Dieser fragliche krystallin. Schiefer, der Tonalitgneifs ist, wie diese Verbandverhältnisse zusammen mit der Mikrostruktur beweisen, als ein gepreſster Tonalit aufzufassen. — Im Anschluſs an seine früheren Unterss. verfolgte der Vf. die Kontaktzone dieses gewaltigen Eruptivstockes noch weiter. Ihre Längenerstreckung beläuft sich auf etwa 100 km, und da auch die Breite eine recht ansehnliche ist, ferner die den Stock zusammensetzenden Eruptivmassen sich durch groſse Mannigfaltigkeit auszeichnen, vor allen aber die Kontaktgesteine selbst, so hat der Vf. wohl Recht, das Adamellogebiet unter die groſsartigsten der europäischen Kontaktgebiete zu stellen. (Tsch. 12. 408—15.) SAUER.

W. Deecke, *Der Granitstock des Elsässer Belchen in den Südvogesen.* Der den Elsässer Belchen bildende Granit, dessen Hauptentwickelung im westlichen französischen Gebirgsanteil liegt, zeigt in gewissen randlichen Teilen eine abweichende Struktur und Zus., welche der Vf. für den deutschen Teil des Eruptivstockes näher untersucht hat. Das Hauptgestein, der eigentliche Belchengranit, ist ein Biotit führender Amphibolgranitit mit durch gröſsere Orthoklaseinsprenglinge hervorgerufener porphyrartiger Struktur, im übrigen aber von recht beständigem Habitus; accessorisch führt er Titanit und die üblichen Nebenbestandteile, wie Zirkon, Apatit, Pyrit etc. Der Plagioklas gehört nach einer alten Analyse von DELESSE zum Andesin, der stets vorherrschende Orthoklas enthält nach demselben Autor 2,6 Na_2O und 0,7 CaO. Die schwärzliche, mit grasgrüner Farbe durchsichtig werdende Hornblende (Auslöschungsschiefer 28°) besitzt zuweilen Kerne von lichtgrünem Augit. Der immer reichlich vorhandene Biotit ist deutlich optisch zweiaxig. Eine von FEIST neuerdings ausgeführte Analyse des Belchengranites ergab die Werte 1. — Der Granit führt nur gelegentlich basische Ausscheidungen; von sonstigen nicht zugehörigen Gangbildungen werden nur Quarzgänge mit Eisenglanz und Arsenkies erwähnt. — Zwischen Oberbruck u. Sewen tritt durch Grauwacke von dem Hauptmassiv getrennt, eine kleinere, in der Richtung des Dollerthales gestreckt erscheinende Partie von Augitbiotitgranit zu Tage, die in ihrer Zus. durchaus mit der am Südostrande des Massivs entwickelten Augit führenden Modifikation übereinstimmt. Im ganzen übrigen Randteil des nach NO langgestreckten Massives fehlt diese Facies, was sich zum Teil durch Verwerfungen erklären läſst, zum Teil aber wohl auch auf ursprünglichem Fehlen beruht. Dieser Augitgranit entbehrt fast vollständig der Hornblende, die sich nur in der Übergangszone einstellt, führt neben Biotit reichlichen Malakolith, der stellenweise sich uralitisiert, mehr Plagioklas als der Hauptgranit und an charakteristischen accessorischen Bestandteilen Epidot mit Orthitkernen. Die seiner Zeit durch VAN WERWEKE ermittelte chem. Zus. dieses Granites ergab 2. — Am Rande des Hauptmassives geht dieser Granit durch Überhandnehmen des Plagioklas in Augitdiorit mit zum Teil gabbroartiger Struktur über. Diese extrem basische Ausbildung scheint eine oberflächlich, wenigstens selbstständig erscheinende Entwickelung am Nordostrande des Massives aufzuweisen, ähnlich wie der Augitgranit am Südostrande. Vf. hat dieselbe als Lager aufgefaſst u. Diabas genannt, was sicher nicht richtig ist. Dies Gestein führt neben Augit und Plagioklas, wie der Augitdiorit des Massives, Biotit u. Titanit, ist am Rande fein-, in der Mitte gröberkörnig und granitisch. Eine von LÖSCHER ausgeführte Bauschanalyse ergab 3. — Von charakteristischen Gangbildungen kommen im Gebiete des Belchen vor: Granitporphyre mit Augit oder Hornblende, die zum Teil wohl als direkte Apophysen des Belchengranites aufzufassen sind und andere ähnliche Gesteine, nur saurer und eigentümlicherweise mit Turmalinausscheidungen, sodann Lamprophyre, vom Vf. als Glimmersyenitporphyr und Diabase bezeichnet. — Das Sedimentärgestein, welches die aufgeführten Eruptivgesteine durchsetzen, ist eine jedenfalls zum Culm gehörige Grauwacke, mit allen den für diese Komplexe üblichen Abstufungen in der Korngröſse und Zus.; an verschiedenen Punkten sind derselben Lager von Melaphyr und Porphyrit eingeschaltet. Kontakt-

metamorphose zwischen Belchenmassiv und angrenzender Grauwacke hat der Vf., wie ausdrücklich betont wird, nirgends um das Massiv nachweisen können, auch da, wo die ursprüngliche Grenze zwischen Massiv und Sediment erhalten ist. Eine Kontaktzone wird an solchen Punkten sicher vorhanden sein. Dafs dieselbe dem Vf. entging, gehört zu den vielen Mängeln dieser Arbeit.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	66,12	—	13,84	2,03	2,45	5,67		4,90	4,05	—
2.	62,09	0,56	16,43	2,34	2,03	3,08	2,32	4,07	4,66	0,85
3.	50,30	1,84	18,67	6,06	4,27	4,66	9,37	4,05	1,42	—

(ZDG. **43**. 839—78.) SAUER.

Max Lechler, *Die chemischen und hydrographischen Verhältnisse der fränkischen Keuperformation.* Nach einer Mitteilung der Zus. der Keuperformationen (des Grenzdolomites, des Gipses u. der bunten Letten, der Bleiglanz- u. Myophorienbank, des bunten Mergels mit Gips- und Steinmergelbänken — unter denen die Estherienbank von Schwanberg besonders erwähnenswert ist — ferner des Schilfsandsteins, des Semionotussandsteins, des Stuben- und Burgsandsteins und schliefslich des Rhät- oder Infralias) geht Vf. zu den Keuperwässern über. Es enthielten in 1000 Tln.

Aus Gipskeuper:

Quellwasser der Aich			Tauberwasser bei Rothenburg	Quellwasser in Ipsheim	Quellwasser in Ickelsheim
Trockenrückstand .	2,4726	—	1,796	2,6568	2,741
K_2O	0,00256	—	—		
NaCl	0,0292	—	0,046	0,4095	0,0117
Na_2SO_4	0,0056	—		(infolge lokaler	
Na_2O	0,0754	—		Verunreinigung)	
$CaCO_3$	0,31538	CaO	0,5905	0,402	0,784
$MgCO_3$	0,007108	MgO	Spur	0,2381	0,136
$CaSO_4$	1,6222	SO_3	0,7779	0,6289	0,308
$MgSO_4$	0,26385				
SiO_2	0,0096				

Wasser eines aus dem unteren Keuper gespeisten Brunnens in Hofheim		Quellw. d. Tauber; entspringt auf dem Marktplatze von Wettringen		W. der Trinkquelle d. Waldbades Burgbernheim, aus dem *Schilfsandstein*		Osterbrunnenquelle bei Seibothenreuth, aus *Keupersandstein*	
KCl	0,04535	K_2O	0,01199	KCl	0,01355		0,0042
NaCl	0,02705		0,00682		0,01		—
$CaCl_2$	0,06429	Na_2SO_4	0,03302	$CaCl_2$	0,00762		—
$Ca(NO_3)_2$	0,03473	$CaCO_3$	0,30364	$CaCO_3$	0,05519	$CaCO_3$	0,0157
NH_4NO_3	Spuren		—		—		
$Ca(NO_3)_2$	0,04550		—		—		
$CaSO_4$	0,28233		0,94915		0,44898		0,0008
$MgSO_4$	0,01318		0,14088		—		—
$MgCO_3$	0,28169		0,004034		0,1890		0,0067
SiO_2	0,00740		0,00166		0,00700	K_2SO_4	0,0094
$FeCO_3$	0,00188		—		0,00316		
Trockenrückst.	0,80345		1,6555		0,7343		0,0368

W. d. Fuchssteiner Leitung aus Lehrberger Schichten		Saaser Leitung, dem Rhät entspr.	Wörnitzwasser		Altmühlw.		Rezat		Zenn
			Aus Keupersandstein						
$NaCl$	0,0022	0,0033		0,01169		0,0160		0,0687	0,0187
KCl	0,00079	0,00126	K_2O	0,00898		0,011		0,0064	0,006
$CaCl_2$	0,00233	0,00140							
$CaSO_4$	0,0263	0,00527		0,003472		0,04541		0,0318	0,0269
$CaCO_3$	0,0280	0,0220		0,14682		0,1715		—	0,2524
$MgCO_3$	0,0203	0,01043		0,08030		0,1042		0,0125	0,0918
N_2O_5	0,0005	—	$MgSO_4$	0,01805	N_2O_5	Spur	$MgSO_4$	0,0022	0,1858
NH_4NO_3	—	Spur		Spur		—		Spur	Spur
$Cu(NO_3)_2$	—	0,0179		—					
SiO_2	—	—		0,02377		0,0139		0,0272	0,0107
$Al_2O_3+Fe_2O_3$	—	—		—		0,0011		0,0058	0,0026
	0,08042	0,06156		0 3488		0,39468		0,1236	0,6542

(Sitz.-Ber. Physik. med. Soc. Erlangen. **24**. 156—179.) PROSKAUER.

Carl Metzger, *Beiträge zur Kenntnis der hydrographischen Verhältnisse des bayrischen Waldes.*

I. Grundgneisformation.

In Prozenten des Trockenrückstandes.

Wasser der Quellen und Seen	Na_2O %	K_2O %	CaO %	Cl %	SO_3 %	SiO_2 %	$Fe_2O_3+Al_2O_3$ %	CO_2 %	Trocken rückst. in 1000 ccm
Kleine Arberquelle . . .	15,91	18,20	8,70	11,40	10,56	20,42	1,91	10,28	0,0245
Kleiner Arbersee . . .	14,91	2,24	11,07	8,54	17,30	20,75	4,01	13,74	0,0240
Grofser Arbersee . . .	12,34	5,40	11,62	12,26	13,76	20,36	5,02	11,40	0,0287
Wildauruckquelle . . .	12,72	12,91	7,89	11,52	8,14	28,41	1,44	11,82	0,0248
Hintere Bräuhausquelle .	15,53	17,61	6,23	12,71	9,96	26,35	1,61	7,79	0,0160
Falkensteiner Brunnen .	2,79	11,53	9,37	9,33	11,91	19,95	2,72	17,84	0,0191
II. Hercynische Glimmerformation.									
A. Facies der Hornblende.									
Seelbrunnen	5,90	2,63	13,80	8,30	13,35	34,22	1,93	12,81	0,038
Diensthüttenbrunnen . .	9,32	4,06	13,45	8,20	22,78	29,85	2,03	5,87	0,0395
B. Facies des Glimmerschiefers.									
Schwarzer See	29,14	25,57	0,54	7,56	8,90	10,07	2,09	7,88	0,600
III. Hercynische Phyllitformation.									
Saale	12,51	5,26	5,26	18,18	4,56	32,90	Spur	10,11	0,0223
Eger	15,32	1,71	9,06	22,74	5,61	24,85	3,50	8,18	0,0212
IV. Granitgebiet.									
Raabensteinbrunnen . .	6,10	9,60	11,35	9,73	11,86	32,16	2,58	11,19	0,0191
Naab	16,20	7,15	3,50	17,75	7,50	40,00	1,80	4,33	0,0249

Vergleicht man die prozentige Zus. des Trockenrückstandes in den Wässern der 3 Formationen, so erhält man:

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Cl	SiO_2	SO_3
Triasformation	3,24	4,29	29,74	9,0	4,15	7,09	16,27
Urgebirgsquellen	11,50	9,70	9,00	5,1	12,00	28,90	8,62
Seen	18,47	11,07	10,10	6,0	7,02	17,73	16,60

Das Mittel im Trockenrückstand ist in den Wässern aus der Trias 0,2481 g im Liter, aus dem Urgebirge 0,0287.

Es folgt dann eine Zusammenstellung der Zus. folgender Flüsse u. ihrer Nebenflüsse: des Regens, der Naab und der Donau.

Von Mineralquellen aus dem Oberpfälzer Wald bei Wiesau, Kondrau und Waldsassen wurden folgende analysiert (in 1 l sind g):

	Na_2O	K_2O	Li_2O	CaO	MgO	FeO
Ottoquelle	0,03192	0,00703	0,00043	0,0282	0,0259	0.0485
Der Sprudel . . .	0,04298	0,01479	0,00040	0,035	0,0311	0,0579
Wiesenquelle . . .	0,02842	0,00844	0,0003	0,0231	0,0127	0.0322
Neue Quelle . . .	0,01645	0,009100	—	0,0157	0,0231	0,00157

	MnO	Cl	SO_3	SiO_2	CO_2, halb und ganz gebunden	Summe
Ottoquelle	0,0024	0,00114	0,0114	0,0684	0,1905	0,42623
Der Sprudelr . . .	0,00141	0,0056	0,00568	0.0770	0,2534	0,53062
Wiesenquelle . . .	0,00135	0,0042	0,00426	0,0876	0,1394	0,351786
Neue Quelle . . .	0.00195	0,0042	0,00426	0,0324	0,09815	0,21022

Die Ottoquelle enthält 0,5 mg H_2S im Liter ihr Ockerabsatz 0,048% As_2O_3. (Sitz.-Ber. Physikal. med. Soc. Erlangen. **24**. 180—238.) PROSKAUER.

T. L. Phipson, *Fossiles, fluorhaltiges Holz.* Mit bezug auf die Unters. CARNOT's (**92**. I. 87.) bemerkt Vf., daſs er vor 30 Jahren ein von der Insel Wight stammendes fossiles Holz untersucht habe, das 32,45% P_2O_5 und 3,90% F enthielt. (Cr. **115**. 473. [3/10.*].) SACHSSE.

Adolf Jolles, *Analyse der Kärtner Römerquelle.* Genannte Quelle liegt bei Prevali, Post Gutenstein, in Kärnten und enthält in 10 000 Teilen:

Chlornatrium	0,543 g
Chlorkalium	0,314 „
Chlormagnesium	0,105 „
Chlorcalcium	0,138 „
Schwefelsaures Calcium	0,041 „
Doppelkohlensaures Natrium	14,214 „
Doppelkohlensaures Calcium	3,874 „
Doppelkohlensaures Eisen	0,008 „
Thonerde	0,054 „
Kieselsäure	0,118 „
Organische Substanzen	0,012 „
Freie Kohlensäure	28,897 „
Mangan und Phosphorsäure	deutliche Spuren.

Das W. ist besonders reich an Ca-Dicarbonat und an freier CO_2, enthält dagegen nur minimale Mengen Fe und Sulfate. (ZNH. **6**. 373. Wien. Lab. Vfs.) HEFELM.

Analytische Chemie.

Edward Hart, *Kupfersulfat als Urmaſs für titrierte Lösungen.* Das von CROASDALE und dem Vf. (**91**. I. 600) als Urmaſs für Acidimetrie und Alkalimetrie vor-

geschlagene Kupfersulfat kann nach den Unterss. von RICHARDS (92. I. 663. 881) und HAMPE am besten gereinigt werden, indem man etwas Kalilauge und Ammoniumbromid zur Ausfällung von Wismut, Eisen und Silber zufügt. Das daraus elektrolytisch gewonnene Kupfer wird in h. konz. H_2SO_4 gelöst eingedampft und mit W. aufgenommen. Es bleibt dabei ein schwarzer Rückstand von Schwefelkurpfer zurück, der wahrscheinlich infolge Reduktion der SO_2 durch metallisches Kupfer sich gebildet hat. Zur Titerstellung elektrolysiert man reines, durch mehrmaliges Umkrystallisieren säurefreies Kupfersulfat, wägt das ausgeschiedene Kupfer und berechnet daraus die Stärke der H_2SO_4 auf Grund der von RICHARDS gefundenen Beziehung: $Cu : H_2SO_4 = 1 : 1{,}541\ 97$. Diese Titerstellung ist die genaueste von allen bekannten. (JACh. 6. 421—23. August.) BODLÄNDER.

Bertrand C. Hinman, *Die Anwendung von Kaliumtetroxalat als Urmafs für Acidimetrie und Alkalimetrie.* Versuche mit mehrfach umkrystallisiertem Kaliumtetroxalat ergaben, dafs dasselbe eine variable Zusammensetzung hat und an der Luft verwittert. Die Substanz ist demnach kein geeignetes Urmafs für die Acidimetrie. (JACh. 6. 435—41. August.) BODLÄNDER.

Wilson H. Low, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Natrons in der Seife nebst einigen Bemerkungen über die gewöhnlich angewandten Methoden.* Bei den üblichen Methoden zur Bestimmung des freien und gebundenen Natrons in der Seife wird dieselbe mit A. behandelt und von dem Natriumcarbonat filtriert. Es geht aber immer etwas Natriumcarbonat in die Lsg. und wird als gebundenes Alkali bestimmt, wodurch Fehler verursacht werden. Die übliche Bestimmung des gebundenen Alkalis ist nicht nur ungenau, sondern auch umständlich, und der Vf. schlägt deshalb eine genauere, bequemere Methode vor. Einige Gramm Seife werden abgewogen und mit 50—100 ccm neutralem A. behandelt. Man kocht auf und läfst gemessene HCl in einer gröfseren Menge zufliefsen, als zur Zers. des Carbonats nötig ist, verjagt darauf die CO_2 durch Erhitzung, fügt Phenophtaleïn zu und titriert mit Natronlauge bis zur alkal. Rk. zurück. Die Natronlauge bindet die Fettsäuren, und es entsteht eine neutrale Seifenlsg. Die Differenz zwischen der zugefügten HCl und dem Säureäquivalent des verbrauchten Alkalis ergiebt die Menge des freien Alkalis. Man fügt blaue Lacmoïdlsg. hinzu und darauf so lange HCl, bis die Farbe deutlich rot wird und sich bei einem weiteren Zusatz von Säure nicht mehr verstärkt. Noch ehe alles gebundene Alkali durch die HCl neutralisiert ist, schlägt die blaue Farbe in eine rötliche um; man mufs dann tropfenweise Säure zufügen, bis ein entschiedenes, lebhaftes Rot auftritt, das sich durch einen weiteren Tropfen HCl nicht mehr verändert. Diese Endrk. ist leicht auch bei dunkel gefärbten Seifen zu erkennen; nur mufs man im letzteren Falle viel von dem Indikator anwenden. Um die Menge der Fettsäuren zu bestimmen, wenn deren Verbindungsgewicht nicht bekannt ist, macht man die Lsg. wieder alkalisch, dampft zur Trockne, nimmt mit w. W. auf, scheidet die Fettsäuren durch überschüssige HCl aus, läfst erkalten, filtriert, wäscht mit W., entfernt bei gewöhnlicher Temperatur durch Absaugen die Hauptmenge des W., bringt die Fettsäuren mit h. A. in einen Kolben, fügt etwas Phenolphtaleïn dazu, titriert mit carbonatfreier alkoh. Natronlsg. bis zur Neutralität, dampft die Lsg. zur Trockne u. wägt. Die Differenz des Gewichtes gegen das Gewicht des angewendeten Ätznatrons ergiebt die Menge der Fettsäureanhydride in genauerer Weise als die Wägung der Fettsäuren, weil im letzteren Falle Verluste und Anhydridbildung beim Trocknen eintreten. Wenn l. Fettsäuren vorhanden sind, schüttelt man das Filtrat von den unl. Fettsäuren mit Ä., vermischt den Ä. mit A. und etwas Phenolphtaleïn, neutralisiert mit alkoh. Natronlauge, dampft zur Trockne und wägt. Für die Genauigkeit der empfohlenen Methoden werden Beleganalysen erbracht. (JACh. 6. 423—31. August. Chicago.) BODLÄNDER.

William J. Karslake, *Die maſsanalytische Bestimmung des Kobalts.* Man kocht das Kaliumkobaltinitrit mit Kalilauge, bis die Fl. farblos, also alles Nitrit zers. ist, filtriert, versetzt das Filtrat mit gemessener Permanganatlsg. bis zur Violettfärbung, übersättigt dann mit H_2SO_4 und fügt einen Überschuſs von Permanganat hinzu, macht stark sauer, erhitzt auf 80° und mißt den Überschuſs von Permanganat mit Oxalsäure zurück. Die Menge des Kobalts ergiebt sich aus der zur Überführung von N_2O_5 des Doppelsalzes $K_2Co(NO_2)_6 + H_2O$ in N_2O_5 nötigen Menge Permanganat. (JACh. **6**. 470—71. August.) BODLÄNDER.

Edmund H. Miller, *Das Probieren von Zinn.* Um die verschiedenen Methoden der Zinnbestimmung auf trockenem Wege kontrollieren zu können, unterzog der Vf. zunächst die Methoden des Aufschlieſsens von Zinnerzen für die Analyse auf nassem Wege einer Prüfung. Die Anwendung der ROSE'schen Methode erwies sich am sichersten, doch wurde das Erz statt mit Natriumcarbonat mit Kaliumcarbonat und Schwefel geschmolzen. Die Schmelze wurde in W. aufgenommen und der Rückstand von neuem geschmolzen. Erst nach dem vierten Schmelzen war alles Zinn in Lsg. gegangen. Das nach dieser Methode untersuchte Stromzinn von Durango, Mexiko, enthielt 65,52% Zinn. Von trockenen Methoden wurden geprüft: die „deutsche" Methode (Schmelzen mit schwarzem Fluſs, Borax und Kohle unter einer Decke von Kochsalz), die Cyankalimethode (vgl. HOFFMANN **90**. II. 676. 794) und das Schmelzen mit Kupferoxyd und Cyankalium und Bestimmung des Gewichtes des Zinns aus dem Gewicht der erhaltenen Bronze oder durch Analyse der Bronze auf nassem Wege. Alle vier Methoden geben befriedigende Resultate; die, bei welcher die Bronze gewogen wird, aber nur dann, wenn eine leere Probe mit Kupferoxyd und Cyankali ohne Zinnstein daneben gemacht wird. Bei Anwendung der „deutschen" Methode ist Weiſsglut eine Stunde lang zu erhalten. Für die Ausführung der Cyankaliummethode bringt man 5 g KCN in den Tiegel, darauf ein Gemisch von 30 g mit dem Erz, dann noch 5 g KCN und darauf eine Salzdecke. Man erhitzt 20—25 Minuten nicht bis zur vollen Rotglut. Bei der Kupferoxyd-Cyanidmethode fügt man derselben Beschickung noch 10 g schwarzes Kupferoxyd zu, erhitzt $^3/_4$ Stunden, macht gleichzeitig einen leeren Versuch und zieht das Gewicht des Kupferkönigs von dem der Bronze ab. (JACh. **6**. 441—52. August.) BODLÄNDER.

E. Salkowski, *Der Nachweis der Kohlehydrate im Harne und die Beziehung derselben zu den Huminsubstanzen.* Vor einigen Jahren (**88**. 1466) hat Vf. beobachtet, daſs der in ammoniakalischer Gärung begriffene Harn etwas Fettsäure, hauptsächlich Essigsäure enthält. Als Quelle der flüchtigen Fettsäuren betrachtete Vf. damals die Kohlehydrate des Harns, deren Ggw. im Harne damals durch MOLISCH und von UDRANSZKY (**88**. 114. 688. 868) sehr wahrscheinlich gemacht war. Indes gerät man in dieser Annahme in Widerspruch mit anderen Angaben. Aus den Kohlehydraten stammen nämlich nach UDRANSZKY auch die von ihm beim Kochen des Harns mit HCl erhaltenen N-haltigen Huminsubstanzen. Man sollte demnach erwarten, daſs der gefaulte Harn, dessen Kohlehydrate gröſstenteils in Fettsäuren übergegangen sind, keine Huminsubstanzen mehr liefern oder sehr viel weniger, was indes nach Vfs. u. TANIGUTI's Beobachtungen nicht der Fall ist. Hiernach muſs man sich die Frage vorlegen, wie weit es festgestellt ist, daſs die N-haltigen Huminsubstanzen, die sich beim Kochen des Harns mit Säure ausscheiden, aus den Kohlehydraten des Harns stammen. Als Beweis hierfür führt UDRANSZKY an, daſs der mit HCl ausreichend gekochte Harn Kupferoxyd nicht mehr reduziert, und schlieſst daraus, daſs die reduzierenden Kohlehydrate unter Bildung von Huminsubstanzen zerstört sind. Von der Richtigkeit dieser Beobachtung hat sich Vf. indes nicht überzeugen können. Das Reduktionsvermögen des Harns ist nach 18stündigem Kochen mit 10% HCl (D. 1,12) nicht vermindert. Da nun in den salzsauren Filtraten die Harnsäure,

die für das Reduktionsvermögen des normalen Harns sehr wesentlich in Betracht kommt, ganz oder zum gröfsten Teile entfernt ist, so läfst sich mit grofser Wahrscheinlichkeit sagen, dafs das Reduktionsvermögen des Harns bei anhaltendem Kochen mit HCl zunimmt. Aus dem Verhalten des Harns läfst sich also kein Schlufs ziehen über die etwaige Beteiligung der reduzierenden Kohlehydrate an der Bildung der Huminsubstanzen. Vf. hat sich nun bemüht, die Frage, wie es komme, dafs der längere Zeit gefaulte Harn doch beim Kochen mit HCl Huminsubstanzen liefert, aufzuklären, wobei er sich nicht verhehlte, dafs die Frage nach der Muttersubstanz der Huminsubstanzen an sich von untergeordneter Bedeutung ist, und ihre Aufklärung schwerlich ein genügendes Äquivalent für einen gröfseren Aufwand von Zeit und Mühe bildet. Dagegen schien es lohnend, bei dieser Gelegenheit die neueren Methoden der Unters. auf Kohlehydrate einer Nachprüfung zu unterwerfen.

Nachweis und Bestimmung der Kohlehydrate im Harne. Hierzu stehen zwei Methoden, die Bildung von Benzoylestern nach BAUMANN u. die Methode von MOLISCH zur Verfügung. Die dritte Methode, die Bildung von Osazonen, scheint für normalen Harn wenig anwendbar zu sein. Zur Ausführung der Benzoylierung hat sich Vf. meist an die Angaben von WEDENSKI gehalten (40 ccm Natronlauge und 5 ccm Benzoylchlorid auf 100 ccm Harn), er beschreibt das Verf., das er namentlich bei Aufsammlung des Nd. behufs dessen Wägung eingeschlagen hat. Die Resultate der Doppelbestimmungen stimmen nur sehr mäfsig überein, trotzdem die Bedingungen soviel wie möglich gleich gehalten wurden. Was die Natur des durch Natronlauge und Benzoylchlorid aus Harn erhaltenen Nd. betrifft, so besteht er unzweifelhaft der Hauptsache nach aus Benzoylverbb. von Kohlehydraten. Dafs er aber auch noch andere Verbb. enthält, darauf deutet schon der N-Gehalt desselben hin. Vf. fand im Mittel 1,4% N, und es liegt daher nahe, an die Beimischung von Benzoylestern der Eiweifskörper zu denken, vielleicht von Nucleoalbuminen, die man jetzt als normale Harnbestandteile anzusehen geneigt ist. Auch die allgemeine Annahme, dafs die unzweifelhaft vorhandenen Kohlehydrate aus Traubenzucker u. tierischem Gummi bestehen, kann Verfasser nicht als begründet ansehen, wie derselbe den Angaben späterer Autoren gegenüber ausdrücklich hervorhebt. Von einer einigermafsen befriedigenden Kenntnis des Benzoylniederschlags aus Harn sind wir noch weit entfernt. Eine eingehendere Unters. ist wohl aus dem BAUMANN'schen Laboratorium zu erwarten, u. Vf. begnügt sich daher mit der Unters. einzelner Eigenschaften des Nd., wie Farbe, F., Löslichkeitsverhältnisse und Rkk. des Nd.

Als zweite Methode zur Bestimmung der Kohlehydrate im Harne kommt die ursprünglich von MOLISCH zum Nachweise derselben angegebene Rk. mit α-Naphtol und Schwefelsäure in Betracht, die von UDRANSZKY und anderen verbessert und für die quantitative Bestimmung verwertet ist. Infolge einer eingehenden Kritik dieser Arbeiten hat sich Vf. nicht entschliefsen können, die Methode zu quantitativen Bestimmungen des Kohlehydratgehaltes anzuwenden. Alles in allem hält Vf. die Methode als quantitativ für ziemlich unsicher und für den Beobachter recht quälend, will jedoch nicht bestreiten, dafs man bei besonderer Einübung eine annähernde Schätzung der Kohlehydrate mit derselben erreichen kann.

Bestimmung der Huminsubstanz. Um die Huminsubstanz aus Harn zu erhalten, wurde im wesentlichen nach dem Verf. von UDRANSZKY 1 l Harn mit 100 ccm HCl (D. 1,12) gemischt, 48 Stunden lang zur Abscheidung des gröfsten Teiles der Harnsäure bei etwas kühler Zimmertemperatur stehen gelassen, filtriert und nachgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden bis auf etwa 400 ccm eingedampft, dann in einen Kolben übertragen und in diesem am Rückflufskühler 16—18 Stunden gekocht; der Inhalt des Kolbens dann in ein Becherglas gespült, mit W. nachgewaschen, so dafs das Vol. etwa 800 ccm beträgt, mehrere Tage stehen gelassen, dann durch ein kleines gewogenes Filter filtriert. Auf demselben wird dann der Nd. mit h. W., A. und Ä.

ausgewaschen und schliefslich getrocknet und gewogen. Vf. hat nun im normalen Harne, in einem Harne, der $^1/_4$ Jahr bei Zimmertemperatur gestanden, und in einem Harne, der $1^1/_2$ Jahr ebenso gestanden hatte den Benzoylniederschlag und nach dem oben geschilderten Verf. die Huminsubstanzen bestimmt u. folgende Verhältniszahlen gefunden; die Menge der Huminsubstanz zum Benzoylniederschlag ist im normalen Harne wie 1 : 4,3, in dem $^1/_4$ Jahr alten wie 1 : 1,8, in dem $1^1/_2$ Jahr alten wie 1 : 0,79. Hieraus folgt, dafs die Kohlehydrate des gefaulten Harns nicht die einzige Quelle der aus demselben gebildeten Huminsubstanz sein können, ein grofser Teil derselben mufs aus anderen Körpern hervorgehen. Welche Körper dies sind, bleibt zunächst eine offene Frage, es liegt jedoch sehr nahe, an die Harnsäure zu denken, welche während der Fäulnis völlig verschwindet, an die Indoxylverbb. des Harns und die etwaige präformierte Huminsubstanz. An die Möglichkeit der Beteiligung der Indoxylverbb. hat schon UDRANSZKY gedacht, schätzt dieselbe indes als wenig in Betracht kommend. Streng genommen ist es auch gar nicht erwiesen, dafs sie überhaupt in Betracht kommen, und dafs sie unter allen Umständen zu der Bildung der Huminsubstanz beitragen, indes läfst sich das durch einen vom Vf. angestellten Vers. leicht zeigen. Immerhin ist der Anteil derselben, entsprechend der geringen Menge, in der die Indoxylverbb. im Harne vorkommen, wahrscheinlich nur gering. Was das Vorkommen präformierter Huminsubstanz im Harne anlangt, so ist dies zwar nicht festgestellt, aber doch sehr wahrscheinlich. Eine bestimmte Entscheidung, welche Harnbestandteile aufser den Kohlehydraten noch zur Bildung von Huminsubstanzen beitragen können, ist zur Zeit nicht zu geben. (Z. **17**. 228—73. 21/9. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SACHSSE.

B. B. Ross, *Die Konstante bei Clerget's Inversionsprozefs.* Der Vf. verteidigt gegen Angriffe von BREYER die von der Louisiana Sugar Chemists Association vorgeschlagene Anwendung der Zahl 142,4 statt 144 bei Berechnung des Zuckergehaltes damit, dafs die angewandte Zeit der Erhitzung für die Inversion gröfser ist, als von CLERGET ursprünglich vorgeschlagen worden war. (JACh. **6**. 432—35. August. Baton Rouge, La.) BODLÄNDER.

Patente.

A. Flügge, Frankfurt a. M., *Darstellung einer konzentrierten, nicht alkoholischen Myrrhenharzlösung.* Die Myrrhe wird mit Ricinusöl bei Ggw. einer geringen Menge A. digeriert, wobei das in der Myrrhe enthaltene Harz vollständig in Lsg. geht. Die Lsg. wird dann von dem ungel. gebliebenen Gummi abfiltriert und der A. verjagt. Die Lsg. soll, event. mit anderen Ölen oder Fetten verd., zu Einbalsamierungs- und Konservierungszwecken verwendet werden. (Pbl. **13**. 677. DRP. 63 592. 9/1. 91.)

F. Eichstädt, Göteborg, Schweden, *Darstellung von Kalium- und Natriumhydroxyd und -carbonat.* Das aus den entsprechenden Sulfaten durch Reduktion mit Kohle gewonnene Gemisch von Natrium- und Strontiumsulfat wird mit W. von 100° C. behandelt, wodurch sich unl. Strontiumhydrat und lösliches Natriumhydrat bildet. Dieses letztere wird nach einer der bekannten Methoden (z. B. mit Schwefelsäure) in das Sulfat verwandelt, das sich nun in wss. Lsg. mit dem oben erhaltenen Strontiumhydrat in Natronhydrat und Strontiumsulfat umsetzt. Ersteres kann mit Kohlensäure in Soda übergeführt werden, während Strontiumsulfat mit einer frischen Menge Natriumsulfat von neuem der Reduktion unterworfen wird. Wird an Stelle von Natrium- oder Strontiumsulfat, beziehungsweise Kalium- oder Bariumsulfat angewandt, so verläuft der Prozefs ähnlich. (Pbl. **13**. 648; DRP. 63 164. 1/9. 91.)

C. A. Faure, Paris, *Darstellung von Aluminiumchlorid.* Um durch Glühen eines Gemisches von Thonerde und Kohle in Ggw. von Salzsäuregas Aluminiumchlorid

herzustellen, ist es zur Vermeidung von Rückbildung des Aluminiumchlorids in Thonerde geboten, alle Gase und Dämpfe, wie Kohlensäure, Luft- und Wasserdampf, die oxydierend wirken können, auszuschliefsen. Man erreicht dies dadurch, dafs man vor dem Überleiten des Salzsäuregases das Gemisch von Thonerde und Kohle durch hoch erhitztes Generatorgas zum Glühen bringt. Hierdurch werden alle oxydierenden Gase und Dämpfe ausgetrieben, so dafs nach Abschlufs der heizenden Generatorgase die eingeleiteten Salzsäuregase in einer reduzierenden Atmosphäre auf die Thonerde und Kohle einwirken. (Pbl. **13**. 597; DRP. 62 907. 19/2. 91.)

L. Grabau, Hannover, *Darstellung von Aluminium durch Elektrolyse.* Um Aluminium und gleichzeitig Fluoralkali oder Fluoralkalifluoraluminium (Kryolith) zu erzeugen, wird unter Anwendung von Kohleanoden eine Mischung von Fluoraluminium oder Aluminiumoxyfluorid u. Alkalicarbonat der Elektrolyse unterworfen. Hierbei sollen sich die in den folgenden Gleichungen veranschaulichten Vorgänge abspielen:

1. $2Al_2Fl_6 + 6Na_2CO_3 + 3C = 4Al + 12NaFl + 9CO_2$,
2. $4Al_2Fl_6 + 6Na_2CO_3 + 3C = 4Al + 2(Al_2Fl_6.6NaFl) + 9CO_2$

oder:

1. $2Al_2OFl_4 + 4Na_2CO_3 + 3C = 4Al + 8NaFl + 7CO_2$,
2. $3Al_2OFl_4 + 3Na_2CO_3 + 3C = 4Al + Al_2Fl_6.6NaFl + 6CO_2$.

Pbl. **13**. 605; DRP. 62 851. 13/6. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Salicylsäureacetylamidophenylester.* Als Ersatzmittel für Salol, welches die toxischen Eigenschaften dieser Substanz nicht mehr besitzt, soll die Acetylamidoverb. des Salicylsäurephenylesters unter dem Namen Acetylamidosalol zur Anwendung kommen. Zur Herstellung dieses Esters wird zunächst der aus Nitrophenol u. Salicylsäure erhaltene Salicylsäurenitrophenylester in alkoh. Lsg. mit Zinn u. Salzsäure zu der Amidoverb. reduziert. Dieselbe wird aus der salzsauren Lösung durch Soda abgeschieden und krystallisiert aus A. oder aus Bzl. in glänzenden Tafeln vom F. 151—152°. Die Acetylierung erfolgt in Eisessiglsg. mittels Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Das Acetylamidosalol ist in W. sehr wenig löslich. Aus h. A. oder Bzl. krystallisiert die Verb. in weifsen, glänzenden Blättchen vom F. 187°. (Pbl. **13**. 547; DRP. 62 533. 11/4. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidosulfobenzoësäure.* An Stelle der m-Amidobenzoësäure kann in dem Verf. des Patentes Nr. 59 081 auch die Amidosulfobenzoësäure, welche aus sulfierter Benzoësäure durch Nitrieren und Reduzieren entsteht, verwendet werden. Das Verf. ist dem des Hauptpatentes völlig analog und besteht darin, dafs man die Amidosulfobenzoësäure nach dem Diazotieren mit α-Naphtylamin kuppelt, die erhaltene Amidoazoverb. weiter diazotiert und auf die gebräuchlichen Azofarbstoffkomponenten einwirken läfst. Die auf diese Weise dargestellten sekundären Disazofarbstoffe eignen sich vorzugsweise zum Färben von vorgebeizter Wolle, weniger zum Drucken. Die Nuancen wechseln von violett bis braunschwarz. (Pbl. **14**. 574; DRP. 62 932. 25/5. 89.; Zus.-Pat. zu 59 081. 21/5. 89. — C. **92**. I. 356.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzoësäure.* Zu neuen, denjenigen des Patentes Nr. 59 081 analogen Farbstoffen gelangt man, wenn man den aus diazotierter m-Amidobenzoësäure mit α-Naphtylamin gewonnenen Amidoazofarbstoff nach dem Weiterdiazotieren auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäuren R, G und S einwirken läfst.

Ferner entstehen neue Produkte, wenn man in dem Verf. des Hauptpatentes das an erster Stelle als Komponente angewandte α-Naphtylamin durch den α-Amido-β-naphtoläther ersetzt und den so erhaltenen Amidoazokörper nach dem Weiterdiazotieren auf die gebräuchlichen Farbstoffkomponenten einwirken läfst.

Die Darst. und Eigenschaften dieser Farbstoffe sind im allgemeinen die gleichen, wie im Hauptpatent angegeben. (Pbl. **13**. 574; DRP. 63 104. 28/1. 90.; II. Zus.-Pat. zu 59 081. 21/5. 89. — C. **92**. I. 356 und I. Zus.-Pat. zu 62 932 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer sekundärer Disazofarbstoffe aus Dioxynaphtalindisulfosäure S.* Ersetzt man in dem Verf. des Patentes Nr. 61 707 die dort angewandte Dioxy-

naphtalinmonosulfosäure S durch die aus der Naphtoltrisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkalien darstellbare Dioxynaphtalindisulfosäure S, so gelangt man zu Farbstoffen, welche sich von denjenigen aus der Monosulfosäure durch ihre leichtere Löslichkeit, infolge deren sie gut egalisieren, sowie durch eine grünstichigere Nuance vorteilhaft unterscheiden.

Das Verf. ist analog dem des Hauptpatents. Man kombiniert die dort genannten Amidosulfosäuren zunächst mit Naphtylamin, diazotiert die erhaltenen Amidoazoverbb. weiter und vereinigt dieselben mit der Dioxynaphtalindisulfosäure S. (Pbl. **13**. 575; DRP. 62 945. 27/7. 90.; Zus.-Pat. zu 61 707. 8/10. 89. — C. **92**. I. 976.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung neuer Zwischenprodukte der Indulinschmelze.* Im Patente Nr. 60 426 sind zwei neue Induline beschrieben, welche beim Verschmelzen von 1 Molekül Amidoazobenzolbase mit 1 Molekül Anilin und 1, bezw. $^1/_2$ Molekül Salzsäure entstehen. Man kann bei dieser Rk. das Anilin durch o- und p-Toluidin, m-Xylidin- und α-Naphtylamin ersetzen und erhält auch hier bei Anwendung von 1 Molekül Salzsäure hauptsächlich nur spritlösliche Farbstoffe, während mit $^1/_2$ Mol. Salzsäure neben den spritlöslichen auch wasserlösliche, indulinartige Körper in gröfserer oder geringerer Menge entstehen.

Die Darst. geschieht, wie im Hauptpatent beschrieben, durch Erhitzen der Komponenten in dem entsprechenden Mengenverhältnis auf 80—90° und schliefslich auf 125—130°, bis alles Amidoazobenzol verschwunden ist. (Pbl. **13**. 575; DRP. 62 974. 15/8. 91.; Zus.-Pat. zu 60 426. 14/4. 91. — C. **92**. I. 511.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines blauen, direkt färbenden Disazofarbstoffs aus Tetrazoditolyl und Dioxynaphtalinmonosulfosäure.* Ebenso wie die 1,8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure läfst sich auch die Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261 zur Darst. direkt färbender Disazofarbstoffe verwenden. Diese Säure wird am besten durch Verschmelzen der beim Weitersulfieren aus EBERT-MERZ'scher $\beta_2\beta_3$-Naphtalindisulfosäure entstehenden Naphtalintrisulfosäure mit Alkali gewonnen. Als besonders wertvoll hat sich der durch Kombination von Tetrazoditolylchlorid mit genannter Säure entstehende Farbstoff erwiesen; derselbe erzeugt auf Baumwolle rotstichig blaue Nuancen. Die Darst. geschieht, wie im Hauptpatente beschrieben. (Pbl. **13**. 602 DRP. 63 015. 12/7. 91.; Zus. Pat. zu 58 681. 30/8. 89. — C. **92**. I. 255.)

Notizen.

A. Stift, *Analytische Wage mit Gewichtsauflegungsvorrichtung bei geschlossenem Kasten.* (ÖU. VI. Heft 1891; Sep. vom Vf.)

Foehr, *Eiserne Gefäfse für feuerflüssige Massen.* (ChZ. **16**. 503 u. 532—33.)

F. W. Dafert, *Wesen, Aufgaben und Hilfsmittel der Agrikulturchemie.* (LJa. **21**. 343—405. 1/6.)

V. Strebel, *Versuche über die Brauchbarkeit verschiedener Pflanzen zu Gründüngungszwecken auf Lehmboden u. die Wirkung derselben auf den Ertrag der Nachfrucht.* (BIED. **21**. 235—38. — Über einige auf dem landwirtschaftlichen Versuchsfeld in Hohenheim ausgeführte Anbauversuche. Stuttgart 1891. 20—39.)

v. Liebenberg, *Versuch über die Wirkung geteilter u. später Chilisalpetergaben zu Winterweizen.* (BIED. **21**. 226—28. — Mitteilungen des Vereins zur Förderung d. landwirtschaftl. Versuchswesens in Österreich. Redigiert v. Prof. Dr. v. LIEBENBERG u. E. v. PROSKOWETZ jun. VI. Heft 1891. S. 3.)

H. Gerdolle, *Das Feldversuchswesen in Lothringen.* (LVSt. **41**. 97—122.)

E. v. Proskowetz jun., *Versuch über Ausnutzung des Kunstdüngers durch zwei verschiedene Zuckerrübensorten.* (Mitteilungen d. Ver. zur Förderung des landw. Versuchswesens in Österreich 1891. 88; BIED. **21**. 472—73.)

Brümmer, *Einfluss einer verschieden bearbeiteten Saatfurche auf die Roggenernte.* (Deutsche landw. Rundschau 1891. 300; BIED. **21**. 468—69.)

Schluss der Redaktion: den 25. Oktober 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. **No. 20.** **16. November.**

Apparate.

Robert Muencke, *Benzinfeuerung für Verbrennungsöfen, Röhrenöfen, Muffelöfen und dergleichen.* Die Vorrichtung (Fig. 99) sellt ein System von *Bunsenbenzinbrennern* dar, die unabhängig vom Ort durch ein transportables Benzinreservoir *D* gespeist werden können. Die Benzinzufluſsröhre *R* hat einen Absperrhahn zur beliebigen Unterbrechung der Verb.; die Brenner tragen Ventilhähne, die durch eine Stopfbüchse gedichtet sind, u. deren Griffe mit Holz belegt sind. Die Köpfe der Brenner sind verschieden geformt. Beim Gebrauche füllt man die Näpfchen *A* behufs Vorwärmung der Brenner mit Spiritus an u. entzündet diesen. Nachdem letzterer fast abgebrannt ist, öffnet man die Ventilhähne, worauf sich der Benzindampf entzündet u. wie das Gas im Bunsenbrenner brennt. Die Regulierung der Flammenhöhe geschieht durch die Ventilhähne; beim Schlusse der einzelnen Flamme durch die Ventil-Hähne sperrt man auch den Absperrhahn der Leitung ab. Das ganze Brennersystem ist hoch und niedrig stellbar und arbeitet gefahrlos. Preis (bei Dr. Robert Muencke, Berlin NW., Luisenstrafse 58) 175 Mark. (ChZ. **16**. 1561–62.)

Hefelmann.

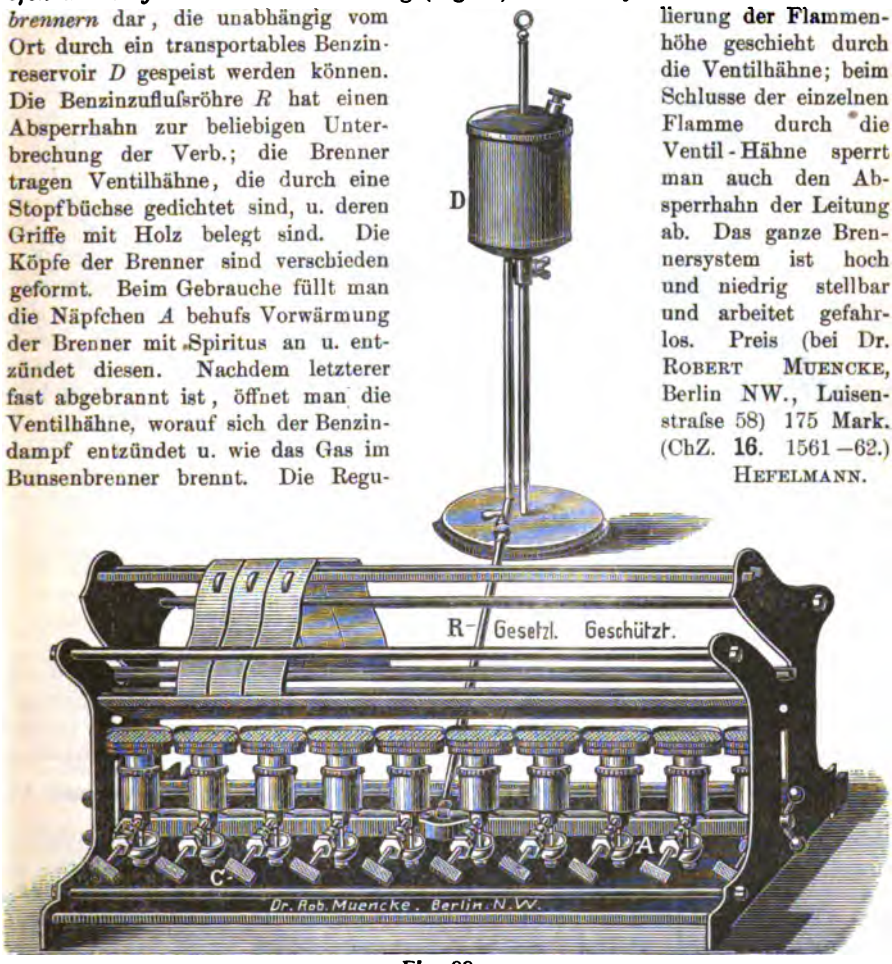


Fig. 99.

Robert Muencke, *Neuer Universalwassermotor.* Dieser neue Universalwassermotor (Fig. 100) zeichnet sich besonders durch seine groſse Leistungsfähigkeit und einfache Konstruktion aus. Er ist durchaus stabil auf einem eisernen Sockel mon-

tiert, der Durchmesser desselben beträgt 24 cm, in einer Minute werden ca. 1000 Umdrehungen erzielt. Die Übertragung wird mittels einer Schnur bewirkt, welche um die Antriebsscheibe des Motors und des zu bewegenden Apparates gelegt wird. Der Wasserzu- u. -abfluſs wird durch einfache Gummischlauchverb. hergestellt.

Während man früher gezwungen war, verschiedene Ansätze als Wasserzuflußröhren auszuwechseln, je nach der Kraftleistung, die man zu haben wünschte, kann man bei diesem Universalwassermotor die Leistungsfähigkeit sehr einfach und bequem regulieren durch einen am Wasserzuflußrohr angebrachten Niederschraubhahn, welchen man je nach der stärkeren oder geringeren Kraft, die man gerade gebrauchen will, öffnen oder schließen kann. An dieser Stelle kann auch ein sofortiger Stillstand des Motors bewirkt werden, ohne daß erst der Hahn der Wasserleitung geschlossen zu werden braucht. Preis des Universalwassermotors bei Dr. ROBERT MUENCKE (Berlin NW. Luisenstraße 58) 40 Mark. ARENDT.

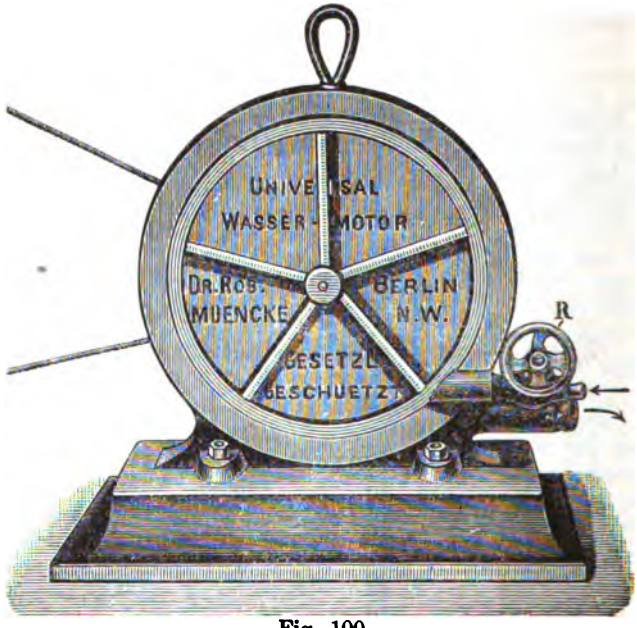


Fig. 100.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Zecchini, *Atomrefraktion der Elemente für Natriumlicht.* Zur Ausführung der Berechnung für eine demnächst zu veröffentlichende Arbeit über das Brechungsvermögen von organischen und anorganischen Phosphorverbb., das mit einem totalen Refraktometer von PULFRICH bestimmt wurde, war Vf. genötigt, die Atomrefraktion verschiedener Elemente für den Strahl D und für die Formel $\frac{n-1}{d}$ zu berechnen. Er veröffentlicht die Resultate dieser Berechnungen, die er für alle, die sich mit optischer Chemie und namentlich für die, die sich hierbei des totalen Refraktometers von PULFRICH bedienen, für nützlich hält. Um die Atomrefraktionen zu berechnen, hat sich Vf. an die von LANDOLT bei seinen Unterss. gebrauchte Methode gehalten, wobei folgende Resultate erhalten wurden: In homologen Reihen wächst das Molekularbrechungsvermögen für jeden Unterschied von CH_2 für den Strahl D u. die Formel $\frac{n-1}{d}$ im Mittel um 7,66. Das Atombrechungsvermögen des mit zwei Valenzen an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffes ist gleich 3,33, und das mit einer Valenz gebundene O im Mittel = 2,65. Weiter findet Vf., immer für die erwähnte Formel

und für Natriumlicht: Kohlenstoff 4,71, der Wert der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff u. Kohlenstoff ist 2,64. Wasserstoff 1,47, Chlor 10,05, Brom 15,34, Jod 25,01. (RAL. [5.] 1. II. 180—87. [4/9.*].) SACHSSE.

M. Le Blanc, *Eine einfache Methode zur Bestimmung von Brechungsexponenten optisch isotroper Körper.* Die überaus einfache Methode des Vfs. beruht auf der Anwendung des PULFRICH'schen Refraktometers (88. 315), des bekannten, zur Untersuchung flüssiger Stoffe so handlichen Apparates. Man schüttet einige Messerspitzen der fein gepulverten Substanz in den Cylinder des Refraktometers und fügt eine Mischung zweier Fll. (z. B. Bromnaphtalin und Aceton) hinzu, zwischen deren Brechungskoeffizienten derjenige der festen Substanz liegen muſs. Ist letzterer sehr verschieden von dem der Mischung, so bleibt das Gesichtsfeld des Fernrohrs fast gleichmäſsig dunkel; man fügt Aceton oder Bromnaphtalin hinzu, je nachdem durch Zusatz der einen oder der anderen Fl. Aufhellung erfolgt. Ist man dem gesuchten Punkt bereits näher gekommen, so daſs zwei Teile des Feldes verschieden hell erscheinen, so kann man bereits vorhersehen, ob die Fl. von kleinerem oder von gröſserem Brechungsvermögen hinzuzufügen ist; wenn nämlich das Brechungsvermögen des Gemisches gröſser als das des Pulvers ist, so erscheint auf der Grenze zwischen hell und dunkel ein heller Streifen, der auf Totalreflexion des einfallenden Lichtes seitens der festen Substanz zurückzuführen ist und im entgegengesetzten Falle fehlt. Macht man durch weiteren Zusatz die Brechungskoeffizienten von fester Substanz und Mischung genau gleich, so wird die Grenze so scharf, wie bei Anwendung einer reinen Fl., und man braucht also nur auf die so erhaltene scharfe Grenze einzustellen, um den Brechungskoeffizienten der festen Substanz der Tabelle des Apparates sofort entnehmen zu können, und zwar, wie die mitgeteilten Zahlen erweisen, bis auf etwa eine Einheit der vierten Dezimale. Auf die Temperatur ist kaum zu achten, weil sie die Lichtbrechung fester Körper äuſserst wenig beeinfluſst; auch die Gröſse des Korns der festen Substanz ist belanglos. Die Methode ist, wie man sieht, von einer verblüffenden Einfachheit. — Auch zur Messung des Brechungsexponenten des ordentlichen Strahles optisch einaxiger Körper ist sie brauchbar, nicht aber, wenigstens nicht in dieser Form, für den des auſserordentlichen Strahles oder zur Unters. optisch mehraxiger Körper. (ZP. 10. 433—50. 18/10. Physikal.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

J. E. Trevor, *Über die Messung kleiner Dissociationsgrade.* Um die Menge von Wasserstoffionen einer wss. Lsg. zu bestimmen, bedient sich Vf. ihrer auf gleichzeitig in Lsg. befindlichen Rohrzucker ausgeübten invertierenden Wirkung; da aber letztere bei niederer Temperatur relativ schwach ist, wurden die Messungen bei 100° ausgeführt. Die in verschlossenen Röhrchen befindliche Lsg. wurde gemessene Zeiten in den beigezeichneten Ofen (Fig. 101) gebracht, der mit einer groſsen MARIOTTE'schen Flasche kommunizierte; bei *a* schloſs sich ein Luftkühler an.

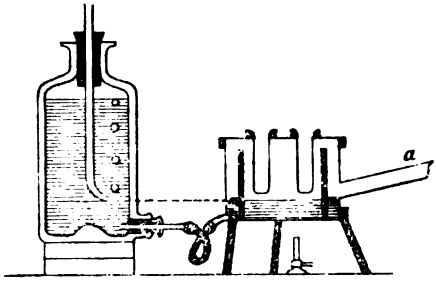


Fig. 101.

Vorversuche ergaben, daſs die Inversionsgeschwindigkeit sehr verdünnter Salzsäure der Konzentration proportional ist, woraus zu schlieſsen, daſs bei diesen Verdünnungen die Dissociation vollständig ist. Die Inversionskonstante beträgt 17,92, bezogen auf molekulare Konzentration der Wasserstoffionen. Die Temperaturkoeffizienten der Inversionen waren fast gleich

für alle Säuren, für die schwachen sowohl, wie für die vollständig dissociierten; es ist daraus zu schliefsen, dafs die elektrolytische Dissociation mit der Temperatur sehr viel weniger variiert, als die Inversionsgeschwindigkeit, die bei 100° etwa 4000mal so grofs ist, als bei 25°.

Vf. benutzte die von ihm ausgearbeitete Methode zur Unters. der Abspaltung von Wasserstoffionen bei sauren Salzen zweibasischer, organischer Säuren; sie ist verhältnismäfsig gering, indem sie für Konzentrationen, die kleiner sind als 1 g-Mol. in 256 l, selten 1% überschreitet u. bis auf 0,03% bei Verdünnungen von 32 l bei den Salzen der zusammengesetzteren Fettsäuren hinabsinkt. Die Dissociation der Wasserstoffionen folgt hier nicht dem einfachen Gesetze der gewöhnlichen Dissociation, was unmittelbar daraus ersichtlich ist, dafs die Dissociationsgrade dem Volum beinahe proportional sind, statt der Quadratwurzel aus dem Volum; doch folgte sie bei all diesen sauren Salzen dem gleichen Gesetze. Die sauren Eigenschaften der sauren Natriumsalze der Säuren der Oxalsäurereihe ordnen sich in dieselbe Reihenfolge, wie die der freien Säuren, d. h. in die natürliche Anordnung der homologen Reihe. Wenn man aber die Glieder verschiedener Reihen in Betracht zieht, so gilt diese übereinstimmende Reihenfolge keineswegs. Verständliche Beziehungen zur Konstitution sind zunächst nicht zu erkennen. (ZP. **10**. 321—53. 20/9. Physikal.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

W. Ostwald, *Studien zur Energetik. II. Grundlinien der allgemeinen Energetik.* Eine Energiegröfse läfst sich stets in zwei Faktoren zerlegen; wenn man nämlich der Energie eine bestimmte Eigenschaft zuschreibt, die man passend ihre Intensität nennt u. so definiert, dafs keine Umwandlung von Energie erfolgt, wenn die Intensität in einem Gebilde einen konstanten Wert besitzt, u. dafs eine Änderung immer so stattfindet, dafs die Energie in dem Gebiete, in welchem sie sich vermindert, eine höhere, in dem Gebiete, in dem sie sich vermehrt, eine niedere Intensität besitzt, so kann man eine Energiegröfse in ein Produkt zerlegen, dessen einer Faktor jene „Intensitätsgröfse" darstellt, und dessen zweiter Faktor, die sogenannte „Kapazität" des Gebildes, die Energiemenge mifst, die bei gegebener Intensität in einem Gebilde sich vorfindet.

Derartige Zerlegungen sind: Distanzenergie = Strecke × Kraft; Flächenenergie = Fläche × Flächenspannung; Volumenergie = Volum × Druck; Wärmeenergie = Wärmekapazität, bez. Entropie × Temperatur; Elektrische Energie = Elektrizitätsmenge × Potential; magnetische Energie = Menge des Magnetismus × magnetisches Potential; chemische Energie = Verbindungsgewicht × chemisches Potential oder Affinität; strahlende Energie = Absorptions-, resp. Emissionsgröfse × Intensität der Strahlung. Von diesen Produkten ist überall der erste Faktor eine Kapazität, der letztere eine Intensitätgröfse.

Die verschiedenen Energieformen, die soeben aufgezählt sind, stehen untereinander in einem Zusammenhange, der sich darin äufsert, dafs man Faktoren bestimmter Energiearten nicht ändern kann, ohne gleichzeitig Faktoren anderer Energiearten zu ändern; die Gleichgewichtsbedingungen folgen aus einer solchen, teils in allen Fällen notwendigen, teils durch künstliche Vorrichtungen erzeugten Verknüpfung der Energiefaktoren, u. werden vom Vf. in folgenden Satz gefafst: „Ist an der Stelle, wo die Intensität der Energie *A* eine Änderung erfährt, mit demjenigen Energiefaktor, welcher willkürlich verändert werden kann, ein Faktor einer anderen Energie *B* so verbunden, dafs er eine entsprechende Änderung erfahren mufs, so bedingt eine Änderung der Energie *A* notwendig eine solche der Energie *B*. Sind nun die Bedingungen derart, dafs bei einer virtuellen Änderung der korrelativen Faktoren einerseits ebensoviel Energie der Art *A* verschwindet, als andererseits von *B* vermöge der vorausgesetzten Beziehung entstehen mufs, und umgekehrt, so befindet sich das Gebilde

im Gleichgewichte." In der That fliefsen aus diesem Satze, wie Vf. näher nachweist, die wichtigsten thermodynamischen Beziehungen. (ZP. **10**. 363—86. 20/10. Leipzig.) NERNST.

Th. Lehnstein, *Bemerkungen zu der Arbeit von B. Weinberg: Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur.* Bei Berechnung der Messungen WEINBERG's (**92**. II. 442) ist auf einige Korrektionen zu achten, die aber wegen der zufällig gewählten Dimensionen des Versuchskörpers praktisch fast gar nicht in Betracht kommen. (ZP. **10**. 504—8. 18/10. Berlin.) NERNST.

Otto Wiedeburg, *Über die Prüfung der Nernst'schen Diffusionstheorie.* Vf. hatte früher die vom Ref. (**88**. 1343) gegebene Formel, welche die Diffusionsgeschwindigkeit zu geringen Konzentrationen gelöster Salze aus dem osmotischen Drucke, den Gasgesetzen u. den Ionenbeweglichkeiten zu berechnen gestattet, in der Weise einer Prüfung zu unterziehen gesucht, dafs er die bei ziemlich grofsen Konzentrationen gewonnenen und bis auf 16% unsicheren Versuchsresultate SCHUHMEISTER's auf unendliche Verdünnungen extrapolierte, wobei er leicht begreifliche Unterschiede zwischen Rechnung u. Beobachtung erhielt. Von verschiedenen Seiten (vgl. ARRHENIUS **92**. II. 642) auf die Unstatthaftigkeit derartiger Rechnungen aufmerksam gemacht, hat Vf. nunmehr das viel genauere Beobachtungsmaterial SCHEFFER's (**88**. 993) in gleicher Weise berechnet und sich davon überzeugt, dafs die Resultate der Versuche bis auf einige Prozente mit der Rechnung stimmen; woraus die zurückbleibende Differenz zu erklären, ob aus Ungenauigkeiten der Messung oder, wie Vf. annimmt, aus Ungenauigkeiten der Theorie des osmotischen Druckes, müssen weitere Versuche entscheiden. (ZP. **10**. 509—16. 18/11. Zürich.) NERNST.

Anorganische Chemie.

Raffaello Campani, *Extraktion von Jod aus natürlichen jodhaltigen Wässern.* Das Verfahren besteht darin, dafs man gasförmiges Chlor oder eine andere oxydierend wirkende Substanz, wie Salpetersäure etc., auf das W. in Ggw. von Stärke einwirken läfst. Da indes die Handhabung des freien Chlors zu schwierig ist, so ersetzt man dasselbe durch Chlorkalk, oder wenn das W. nach Abscheidung des Jods noch zur Gewinnung von Salz u. anderen Industrieprodd. dienen soll, durch unterchlorigsaures Natron. Bei dieser Behandlung entsteht nach einiger Zeit ein Absatz von Jodstärke, der durch Dekantation oder Filtration gesammelt und dann in W. aufgeschlämmt mit einer reduzierenden Substanz behandelt wird. Am besten wendet man schweflige Säure, durch Verbrennen von Schwefel erhalten, an. Man erhält Jodwasserstoff mit etwas Schwefelsäure in Lsg., während die Stärke sich absetzt u. zu einer zweiten Operation benutzt werden kann. Die erhaltene Lsg. wird mit Kalk oder mit kohlensaurem Kalk versetzt und zur Entfernung des Gipses filtriert. Die erhaltene Fl. wird eingedampft und dient zur Behandlung neuer Jodstärkeniederschläge, bis die gewünschte Anreicherung an Jod eingetreten ist. Hierauf wird das Jod durch Chlor oder ein anderes Oxydationsmittel gefällt und ausgewaschen. Die jodhaltigen Waschwässer kehren wieder in den Prozefs zurück. (Or. **15**. 263—66. August.) SACHSSE.

L. Marchlewski und **J. Sachs**, *Studien über Roussin's Salz.* Die Natur des von ROUSSIN (1858) mittels salpetrigsauren Kaliums, Ferrosulfat und Ammoniumsulfid dargestellten „Dinitrosulfure de fer" war trotz mehrfacher Unterss. noch nicht vollkommen aufgeklärt, und wurden dem Körper folgende Formeln zugeschrieben: $Fe_2S_3(NO_2)_2H$ (ROUSSIN); $Fe_6S_5(NO)_{10} + 4H_2O$ und später $Fe_8S_9(NO)_{16}K_6 + 19H_2O$ (ROSENBERG); $Fe_2S_3(NO)_4 + 2H_2O$ (PORCZINSKI); $Fe_7S_5(NO)_{12}K_2 + 2H_2O$ und später (1882) $Fe_4(NO)_7S_3K + H_2O$ (PAWEL). — Vff. stellten den ROUSSIN'schen

Körper zunächst nach der von PAWEL gegebenen zweiten Vorschrift durch Zusatz von einfach Schwefelkaliumlsg. (400 ccm aus 44 g KOH gewonnen) zu sd. Natriumnitritlsg. (35 g $NaNO_2$ in 400 ccm W.), Erwärmen bis zum beginnenden Kochen Zugabe (dünner Strahl unter Schütteln) von Eisenvitriollsg. (15 g in 1200 ccm W. u. 1 Tropfen verd. Schwefelsäure) und Erwärmen der Mischung unter öfterem Schütteln dar. Das resultierende Salz hat die von PAWEL gegebene Zus. $Fe_4(NO)_7S_3K$ und ist *eisenheptanitrososulfosaures Kalium* (MICHAELIS). Das Molekulargewicht wurde nach der RAOULT'schen Methode im BECKMANN'schen Siedeapparat entsprechend der Formel $Fe_4(NO)_7S_3K$ zu 570,9 (im Mittel), statt zu 573 gefunden. — Die von ROUSSIN und ROSENBERG dargestellten Verbb. erwiesen sich nach Vff. als Derivate des eisenheptanitrososulfosauren Kaliums, indem aus denselben das wl. Thalliumsalz, $Fe_4(NO)_7S_3Tl + H_2O$, dargestellt werden konnte. Die Konstitutionsformel ist nach PAWEL (I), nach MICHAELIS (II).

I

$Fe(NO)_2S.FeS.K_2S$
$Fe(NO)_2S.Fe(NO)_2$
$Fe(NO)_2S.Fe(NO)_2$
$Fe(NO)_2S.Fe(NO)_2$

II

(ZAnorg. **2**. 175—81. 17/10. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytech.) WACHTER.

Charles Henry, *Phosphoreszierendes Zinksulfid.* Zur Darst. dieser Verb., die SIDOT bereits vor längeren Jahren auf ziemlich umständlichem Wege erhalten hat (vergl. Jahresber. f. Chemie 1866. 3), fällt man eine ganz neutrale Lsg. von Zinkchlorid mit Ammoniak, l. den Nd. in überschüssigem Ammoniak auf und fällt das ammoniakalische Zinkoxyd vollständig, aber ohne den geringsten Überschufs durch Schwefelwasserstoff. Das amorphe, vollständig ausgewaschene und beim Trocknen vor jeder Verunreinigung geschützte Zinksulfid wird in einem Tiegel von feuerfestem Thon, der in einem mit Kohle ausgefütterten Graphittiegel steht, auf Weifsglut erhitzt. Schwache oder gar keine Phosphoreszenz erhält man, wenn man statt vom Zinkchlorid von anderen Salzen oder direkt vom Zinkoxyd ausgeht oder statt mit Schwefelwasserstoff mit Schwefelammonium oder anderen Sulfiden fällt. Auch Verunreinigung des Zinkchlorids mit anderen Salzen verhindert die Phosphoreszenz. (Cr. **115**. 505—7. [10/10.*].) SACHSSE.

Benno Kohlmann, *Über die sogenannte Oxydation der Bleilettern.* In den Buchdruckereien kennt man hauptsächlich zwei Arten von Oxydation: die „schwarze" und die „weifse". Letztere besteht nur aus einem Anfluge von $PbCO_3$, das durch mechanische Mittel (Abreiben, Abwaschen etc.) ohne Schädigung der Lettern leicht zu entfernen ist. Die von der schwarzen Oxydation befallenen Buchstaben zeigen an der Oberfläche harte, rauhe und oft warzenartige Erhöhungen von dunklerer Farbe, als diejenige der Lettern. Diese erhabenen Schichten lassen sich entweder auf mechanischem oder auf chemischem Wege entfernen, ohne dafs die Buchstaben unbrauchbar würden. Die dritte von MOSCHELES beschriebene Oxydation durch Ätzung hat Vf. noch nicht beobachtet. Löst man den Beschlag der schwarzen Oxydation vorsichtig mit dem Messer ab, so erhält man eine M., die neben geringen Mengen Pb wesentlich aus Sb und Zn besteht. Letternmetall besteht aus 75—80% Pb und 20—25% Sb und Sn, daneben finden sich noch kleine Mengen Cu und Bi. Niemals setzt man in den Schriftgiefsereien Zn zum Letternmetall; Zn ist vielmehr nur eine Verunreinigung des Pb, das zum Letternmetall verwendet wird. Zn hat nach REICH nur eine sehr geringe Verwandtschaft zum Pb, dagegen eine grofse Verwandtschaft zum Sb. Infolgedessen entzieht das Sb dem Pb alles Zn und geht eine Sb-Zn-Legierung ein, welche sich nach und nach an der Oberfläche als schwarzer Beschlag ausscheidet. Es tritt infolge der verschiedenen Ausdehnung der Elemente

des Letternmetalls eine Entmischung der Legierung ein, und zwar nicht sofort nach deren Darst., sondern erst nach Ablauf einer mehr oder weniger langen Zeit, nachdem eine Reihe von Temperaturveränderungen stattgefunden haben. Schon VARRENTRAP erkannte im Zn die Ursache der schwarzen Oxydation der Lettern. (ChZ. **16**. 1560. Leipzig.) HEFELMANN.

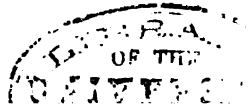
Organische Chemie.

Arthur Michael, *Untersuchungen über Alloisomerie. II. Teil.* 1. *Über die Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure und deren Äthyläther.* (Forts. zu **89**. II. 358.) Nach den früheren Unterss. des Vfs. über die alloisomerischen Verhältnisse in der Crotonsäurereihe hat WISLICENUS (**89**. I. 247) die Bildung von Dibromfumarsäure bei der Einwirkung von Brom auf Acetylendicarbonsäure, welche mit den Forderungen der geometrischen Hypothesen von VAN'T HOFF und WISLICENUS nicht übereinstimmt, durch eine intermediäre Bildung von Monobrommaleïnsäure aus HBr und Methylendicarbonsäure und Umwandlung derselben in Tribrombernsteinsäure, welche HBr abspalten und Dibromfumarsäure bilden soll, zu erklären versucht. Der Vf. hat die Einw. der theoretischen Menge Brom auf kleine Mengen von Acetylendicarbonsäure quantitativ verfolgt. Zur Trennung der Dibromfumarsäure von einem Gemisch aus Monobromfumar-, Mono- und Dibrommaleïnsäure eignet sich sehr gut die Überführung der Säuren in die Bleisalze, von welchen die der drei letztgenannten Säuren wl., das der Dibromfumarsäure ll. ist. Die Bestimmung des Brom- und Bleigehaltes in den Bleisalzen ergab die Möglichkeit der Feststellung, wieviel Monobromfumar- und -maleïnsäure bei der Rk. entstehen. Die Dibrommaleïnsäure ist ein normales Additionsprodukt und beträgt etwa 30% der entstandenen Säuren. Monobromfumar- und maleïnsäure sind höchstens in untergeordneten Mengen bei der Rk. entstanden. Die Menge der Dibromfumarsäure beträgt 70%. Bei der Rk. entstehen nur 0,45—2,60% HBr. Diese geringen Mengen können nicht die Bildung von 70% Dibromfumarsäure hervorgerufen haben. Die Einw. von Brom auf die Dicarbonsäure vollzieht sich in gutem Lichte leicht, und es entstehen dabei nur Spuren von CO_2. HBr bildet sich wahrscheinlich durch die Einw. von Brom auf W. im Sonnenlichte.

WISLICENUS folgert aus der Hypothese von VAN'T HOFF, daſs bei der Einw. von HBr auf Acetylendicarbonsäure zuerst Brommaleïnsäure entsteht, die sich dann erst in Bromfumarsäure umwandelt. Es ergab sich aber aus einem Versuche, daſs unter den gleichen Bedingungen, unter welchen Bromfumarsäure aus HBr u. Acetylendicarbonsäure entsteht, Brommaleïnsäure gänzlich unverändert bleibt. Dies widerspricht der LE BEL-VAN'T HOFF'schen Hypothese.

Um die Anwesenheit von W. bei der Einw. von Brom auf Acetylendicarbonsäure auszuschlieſsen, wurde der *Acetylendicarbonsäureäthyläther*, K_{20}. 120—121°, in einer Lsg. in reinem Tetrachlorkohlenstoff mit einer Lsg. von Brom in CCl_4 vermischt. In direktem Sonnenlicht erfolgt die Addition vollkommen glatt, und es entstehen nur Spuren von HBr. Das Reaktionsprodukt besteht aus 25% reinem *Dibrommaleïnsäureäther*, K_{20}. 162—164° und 75% *Dibromfumarsäureäther*, Prismen, unl. in W., F. 67—68°. Dieser Ä. dürfte nach der VAN'T HOFF'schen Hypothese an Zink kein Brom abgeben; es wird aber bei Behandlung mit Zink bei 60—70° alles Brom abgespalten und der Ä. vollständig in Acetylendicarbonsäureäther übergeführt.

WISLICENUS hat gezeigt, daſs beim Erwärmen von *Äpfelsäure* auf 200—205° auf 100 Teile Fumarsäure 12 Teile Maleïnsäure gebildet werden, bei 180—190° nur 9 bis 10 Teile. Dabei wurde aber übersehen, daſs beim Erhitzen der Maleïnsäure über 160° dieselbe in Fumarsäure übergeht. Um die entstandene Maleïnsäure der weiteren Einw. der höheren Temperatur möglichst zu entziehen, wurde die Erwärmung im Vakuum vorgenommen, wo die Säure und das Anhydrid sowie das W. schnell durch



Sublimation entfernt werden. Es ergab sich, dafs dann bei 180—190° auf 100 Teile Fumarsäure 27 Teile Maleïnsäure, bei 200—205° 52 Teile Maleïnsäure entstehen. (Jpr. [2.] **46**. 209—33. 7/10.) BODLÄNDER.

A. Michael und **C. C. Maisch**, *Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther*. Bei dieser Rk. will PUM (**88**. 1091. Die Vff. schreiben den Namen beständig PIM) einen Acetylendicarbonsäureäthyläther erhalten haben, dessen K_{15}. 145—148° ist, und der mit dem von MICHAEL (vorstehendes Referat) untersuchten Ä. isomer wäre. Die Vff. haben die Darstellungsweise von PUM wiederholt und dabei ein Produkt vom K_{20}. 149—149,5° erhalten, welches aber nicht Acetylendicarbonsäureäthyläther, sondern *Diäthoxylbernsteinsäureäther*, $(CHOC_2H_5.CO_2C_2H_5)_2$, ist. Dieses Produkt hat PUM jedenfalls in Händen gehabt; es ist aber unerklärlich, wie er damit die Rkk. eines Acetylendicarbonsäureäthers erhalten konnte. (Jpr. [2.] **46**. 233—35. 7/10.) BODLÄNDER.

A. Michael und **O. Schulthess**, 3. *Über die Crotonsäure und Derivate derselben*. Zur Darst. der *flüssigen Crotonsäure* wurde das Verf. von GEUTHER eingeschlagen, die Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetessigäther aber durch Verd. mit trockenem Bzl. gemäfsigt. Die Säure wurde durch wiederholte Dest. unter vermindertem Druck gereinigt; K_{22}. betrug 80—82°. Es war entgegen den Angaben von WISLICENUS nicht möglich, durch Addition von Chlor oder Brom fl. Additionsprodukte darzustellen. Bei der Zers. mit Ätznatron entsteht stets ein Gemisch von α- und Allo-α-halogencrotonsäuren.

Zur Darst. reiner Allocrotonsäuren bedienten sich die Vff. der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze der beiden Crotonsäuren in A., indem 1 Teil des Salzes der festen Crotonsäure sich in 340 Teilen 99,5—100%igem A. löst, ein Teil des Salzes der Allocrotonsäure in 16,0 Teilen. Die feste, von der Allocrotonsäure getrennte Crotonsäure enthielt immer *Tetrolsäure;* dieselbe hat F. 76°, krystallisiert aber im Gemisch mit der bei 72° schm. Crotonsäure bei 83°, also höher als die reinen Säuren. Die von WISLICENUS für rein angesehene fl. Isocrotonsäure enthielt 26% feste Crotonsäure. Den Vff. gelang es, vollständig reine Allocrotonsäure darzustellen; dieselbe hat K_{15}. 74°, K_{20}. 78,5° und wird bei 100° noch nicht in Crotonsäure übergeführt, wohl aber bei etwas höherer Temperatur und schon bei 100°, wenn etwas Jod zugegen ist. Die Tetrolsäure entsteht bei der Einw. überschüssiger Natronlauge auf β-Chlorcrotonsäure und auf β-Chlorallocrotonsäure, aber schneller aus ersterer Säure. Reine $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure giebt bei Behandlung mit Natronlauge entgegen den Angaben von WISLICENUS auch in der Kälte 15—16% α-Chlorcrotonsäure neben 84—85% Allo-α-crotonsäure, u. durch Temperaturerhöhung wird das Verhältnis beider Säuren u. wenig verschoben. $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure giebt nur 3,5% der α-, 96,5% der Allo-α-säure, und auch hier ist Temperaturerhöhung ohne Einfluſs auf die Rk. In Bestätigung der Angabe von FRIEDRICH zeigte sich, dafs β-Chlorcrotonsäure beim Erhitzen auf 111° und darüber sich zum gröfsten Teil in β-Chlorallocrotonsäure umwandelt, dafs aber daneben Zers. auftritt, die mit steigender Temperatur zunimmt. Eine umgekehrte Umwandlung bei Erhitzung von β-Chlorallocrotonsäure findet nicht statt. Allo-α-bromcrotonsäure geht durch Erhitzung auf 139° leicht und ohne Zers. in die bei 106° schm. alloisomere Säure über. (Jpr. [2.] **46**. 236—66. 7/10.) BODL.

Arthur Michael, 4. *Über die Bildung von fester Crotonsäure bei der Reduktion von Allo-α-brom- und -chlorcrotonsäure*. Die Bildung von ausschliefslich fester Crotonsäure bei der Reduktion von Allo-α-bromcrotonsäure in alkal. Lsg. hat WISLICENUS zugegeben, aber behauptet, dafs in saurer Lsg. daneben ziemlich gröfse Mengen fl. Crotonsäure entstehen. Diese Angabe prüfte der Vf., indem er genau nach den Vorschriften von WISLICENUS arbeitete, und fand, dafs etwa 88% des Reduktionsprodd. aus fester Crotonsäure bestehen, dafs daneben Buttersäure gebildet wird und Allo-

crotonsäure, wenn überhaupt, nur in geringen Spuren. Auch bei der Reduktion von Allo-α-chlorcrotonsäure entsteht weit mehr feste als flüssige Crotonsäure. (Jpr. [2.] **46**. 266—72. 7/10.) BODLÄNDER.

Helen Abbott Michael, 5. *Zur Kenntnis der Addition von Brom und Chlor zu fester Crotonsäure.* Nach WISLICENUS ist es von Einfluſs auf die Menge der entstehenden $\alpha\beta$-Dihalogenbuttersäuren, ob die Halogene auf einmal oder in kleinen Anteilen nach Verbrauch des vorher zugefügten Anteils zugesetzt werden. Die Verss. von WISLICENUS wurden wiederholt, dabei aber statt CS_2 als Lösungsmittel CCl_4 verwandt und die Rk. im hellen Licht vorgenommen. Es ergab sich kein wesentlicher oder konstanter Unterschied in der Menge der gebildeten α-Brom- oder α-Chlorcrotonsäure bei portionsweiser oder schneller Zufügung des in CCl_4 gelösten Broms oder Chlors. Als normales Additionsprodukt bei der Einw. von Chlor werden etwa 10% Allo-$\alpha\beta$-dichlorbuttersäure gebildet, bei der Einw. von Brom etwa 3% Allo-$\alpha\beta$-dibrombuttersäure. (Jpr. [2.] **46**. 273—85. 7/10.) BODLÄNDER.

A. Michael u. **G. Tissot**, 6. *Beiträge zur Kenntnis einiger Homologen der Äpfelsäure.* MORRIS hat aus Acetessigäther und Blausäure die *β-Hydroxybrenzweinsäure* dargestellt und giebt an, daſs dieselbe nicht mit der durch Reduktion von Chlorcitramalsäure erhaltenen Citramalsäure identisch, sondern ihr isomer sei. Die Vff. stellten durch Einw. von nascierender Blausäure auf Acetessigäther und Umkrystallisieren aus trocknem Essigäther die Säure von MORRIS dar. Dieselbe hat wie die *Citramalsäure* F. 119° und ist mit letzterer Säure *identisch*, wie die Vergleichung der Säuren selbst und ihrer Salze ergab. Das Silbersalz ist wasserfrei, das Calciumsalz hat $1^1/_2$ Mol., das Zinksalz 2 Mol. W. Die Säure geht beim Erhitzen etwas über ihren F. fast glatt in Citraconsäureanhydrid und W. über. Das Bariumsalz geht in citraconsaures Baryt über, ohne daſs sich Mesaconsäure bildet, obwohl für deren Entstehung, wie nach der Anschauung von WISLICENUS zu erwarten war, die Verhältnisse bei dem Bariumsalze die günstigsten waren. — Durch Reduktion von Hydrochloroxycitraconsäure durch metallisches Zink entsteht *α-Hydroxybrenzweinsäure*, $C_5H_8O_5$. Dieselbe ist von der Citramalsäure verschieden; sie hat F. 123°, ihr Calciumsalz krystallisiert mit 3, ihr Bleisalz mit einem Mol. W. Daraus ergiebt sich für die Chlorcitramalsäure die Formel $\begin{matrix}CH_2.CHOH.COOH\\ CHCl.COOH\end{matrix}$, und für die Hydrochloroxycitraconsäure die Formel $\begin{matrix}CH_2.CHCl.CO_2H\\ CHOH.CO_2H\end{matrix}$.

Die von den Vff. angewandte Methode der Darst. von β-Hydroxybrenzweinsäure ergiebt sehr gute Ausbeute, und es wurde deshalb dieselbe Methode zur Darst. von homologen Äpfelsäuren benutzt. Bei der Einw. von Blausäure auf Methylacetessigäther entsteht *$\alpha\beta$-Dimethyläpfelsäure*, $\begin{matrix}CH_3.COH.CO_2H\\ CH_3.CH.CO_2H\end{matrix}$, F. 143°; von deren Salzen enthält das des Silbers $^1/_2$, des Bariums 2 und des Calciums $4^1/_2$ Mol. Wasser. Beim Erhitzen auf 190—220° entsteht aus der Säure das bei 96° schm. *Dimethylmaleïnsäureanhydrid.* Die Salze eignen sich für die Gewinnung des Anhydrids nicht, weil sie schon einige Grade über der Entwässerungstemperatur unter Abspaltung von CO_2 sich zersetzen. Durch die Zers. von *Dimethylmaleïnanilsäure*, F. 59—64°, oder von Dimethylmaleïnanil, F. 96°, mit Alkalien Dimethylfumarsäure zu gewinnen, gelang nicht. Es konnte nur Dimethylmaleïnanhydrid erhalten werden. Bei Behandlung von Äthylacetessigäther in äth. Lsg. mit Cyankalium und HCl wurde *$\alpha_2\beta$-Hydroxymethyläthylbernsteinsäure*, $\begin{matrix}CH_3.COH.CO_2H\\ C_2H_5.CH.CO_2H\end{matrix}$, F. 131,5—132°, erhalten. Deren Ammoniumsalz hat F. 179°, das Silbersalz ist wasserfrei, das Zinksalz hat 4 Mol. W. Beim Erhitzen der Säure auf 200° findet Abspaltung von W. statt, und es entsteht

das Anhydrid $\begin{matrix}CH_3.C.CO\\ C_2H_5.C.CO\end{matrix}\!\!>O$, K_{760}. 236—237°, K_{12}. 30°, welches sich in Alkalien unter Bildung von Salzen l. und beim Ansäuern unverändert wieder ausfällt. Aus Acetbernsteinsäureäther, Cyankalium und HCl wurde in guter Ausbeute *Valerolaktondicarbonsäure*, F. 168°, erhalten; das Kaliumsalz der entsprechenden dreibasischen Säure verliert bei 150—160° W. und geht in das Salz einer noch nicht näher untersuchten Säure über. (Jpr. [2.] **46**. 285—304. 7/10.) BODLÄNDER.

P. Freundler, *Weinsäureäther*. Vf. hat die Unters. auf Veranlassung von GUYE aufgenommen, weil die fraglichen Verbb. ein besonderes Interesse bezüglich der Gesetze des Rotationsvermögens bieten, die sich aus dem Begriffe des asymmetrischen Prod. herleiten lassen. Mit Ausnahme des Methyl- und Äthyldiacetyltartrates sind alle vom Vf. untersuchten Äther flüssig und können unter gewöhnl. atmosphärischen Drucke ohne wahrnehmbare Änderung des Rotationsvermögens destilliert werden. Diese Stabilität der dissymmetrischen Typen bei so hohen Temperaturen (ungefähr 300°) ist bemerkenswert. Die folgenden Angaben über die Drehung sind bei gewöhnlicher Temperatur und bei einer Flüssigkeitssäule von 100 mm gemacht. Bei dem festen Äthyldiacetyltartrat konnte Vf. eine Best. im überschmolzenen Zustande machen. A. PICTET, der mit einer alkohol. Lsg. gearbeitet hat, fand $[\alpha]_D = +1{,}02$, eine Zahl, die vom Vf. bestätigt wird, und die wieder den Einfluſs der Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen darthut.

	Diacetylweinsäure	Dipropionylweins.	Dibutyrylweins.
Methyläther	$[\alpha]_D = -14{,}29$ (PICTET)	$\alpha = -12$	$\alpha = -13$
Äthyläther	$\alpha = +5{,}0$	$\alpha = +0{,}3$	$\alpha = -1{,}0$
Normaler Propyläther	$\alpha = +13{,}5$	$\alpha = +7{,}9$	$\alpha = +5{,}4$
Normaler Butyläther	$\alpha = +17{,}8$		
Primärer Isobutyläther	$\alpha = +11{,}3$	$\alpha = +9{,}2$	$\alpha = +7{,}1$.

Allgemein werden dadurch die Gesetze über den Wechsel des Vorzeichens bestätigt. Von demselben rechtsdrehenden Körper, der Weinsäure, ausgehend kann man rechtsdrehende und linksdrehende Derivate erhalten. In jeder Reihe findet sich eine Verb., die durch zwei gleiche, von denselben Atomen gebildete Massen charakterisiert ist: Das Methyldiacetyltartrat mit den beiden Massen $CH_3.CO.O=59=CO.O.CH_3$, das Äthyldipropionyltartrat mit den beiden Massen $C_2H_5.CO.O=73=CO.O.C_2H_5$, und das Dibutyryltartrat mit den beiden Massen $C_3H_7.CO.O=87=CO.O.C_3H_7$. Wären diese beiden Massen streng genommen an den Spitzen des schematischen Tetraëders, das den asymmetrischen Kohlenstoff repräsentiert, konzentriert, so müſsten diese drei Verbb. inaktiv sein. Thatsächlich sind sie aktiv. Hiernach findet die Ansicht von GUYE ihre Bestätigung, daſs, wenn auch die M. den Hauptfaktor bildet, nach dem man das Vorzeichen der optischen Aktivität beurteilen kann, man doch auch die Anordnung der Atome berücksichtigen muſs, oder, was dasselbe sagt, der Hebelarme, an denen die Massen wirken.

In jeder Reihe wachsen die Massen um CH_2, einem der kleinsten Zuwachse, die nach den Methoden der organischen Synthese möglich sind, u. doch sind die Glieder, die in jeder Reihe dem Ä. von gleichen Massen vorausgehen oder folgen, immer von entgegengesetztem Vorzeichen, im Einklange mit den Gesetzen, die den Sinn des Drehungsvermögens bestimmen. Die Störungen, denen diese Gesetze durch die Wirkung der Hebelarme unterworfen sind, werden nur wahrnehmbar, wenn die beiden Massen gleich oder nahezu gleich sind. (Cr. **115**. 509—12. [10/10.*].) SACHSSE.

P. Evans, *Kondensation von β-Diketonen mit Harnstoff und Thioharnstoff*. (Vorläufige Mitteilung.) Acetylaceton (1 Mol.) u. Harnstoff (2 Mol.) treten in alkoh.

Lsg. bei Ggw. von wenig HCl zu dem Körper $CH_3.C(=N.CONH_2).CH_2.C(=NCONH_2).CH_3$, HCl zusammen. Bei Anwendung von mehr HCl oder von konz. H_2SO_4 entsteht durch Kondensation von je einem Mol. der beiden Körper das Salz:

$$CH_3.C(=N.CO.N).CH_2.C(=N).CH_3.HCl \text{ (resp. } {}^1/_2H_2SO_4)$$

Die Rkk. von Acetylaceton mit Thionharnstoff verlaufen in analoger Weise. Benzoylaceton und Harnstoff kondensieren sich viel schwieriger, und es entsteht als direktes Produkt der Kondensation der Körper $C_6H_5.CO.CH_2.C(:NCONH_2).CH_3$, der unter dem Einfluſs von Alkali W. abspaltet und in die Verb. $C_6H_5.C(=N—CO—N).CH_2.C(=N).CH_3$ übergeht. (Jpr. [2.] **46**. 352. 7/10. Leipzig. Lab. von E. v. MEYER.) BODLÄNDER.

W. Rudnew, *Über einige Molekularverbindungen der Amine.* Läſst man ein Gemenge äquivalenter Teile von tertiärem Butyljodid und Tertialbutylamin einige Tage stehen, so scheiden sich leicht zersetzliche Krystalle aus, deren Analyse die Formel ergab: $C_4H_9NH_2.HJ.C_4H_9NH_2$. Wahrscheinlich findet zuerst die Rk. statt:

$$C_4H_9NH_2 + C_4H_9J = C_4H_9NH_2.HJ + C_4H_8$$

und das Jodid des tertiären Butylamins bildet mit einem zweiten Mol. des freien Butylamins die Molekularverb. Dieselbe Verb. entsteht bei der Einw. von Amyljodid auf Tertiärbutylamin. Aus tertiärem Butyljodid u. Tertiäramylamin bildet sich der Körper $C_5H_{11}NH_2.HJ.C_5H_{11}NH_2$, der mit den jodwasserstoffsauren Salzen des primären Amins und des sekundären Amins, $C_4H_9.C_5H_{11}NH.HJ$, verunreinigt ist. Aus Isobutyljodid und Isobutylamin entsteht die Molekularverb. $C_4H_9NH_2.HJ.C_4H_9NH_2$. Eine Lsg. von Anilinbromhydrat in Anilin gab beim Verdünnen mit Ä. keine analoge Doppelverb., sondern nur reines Bromhydrat. Die untersuchten Molekularverbb. zersetzen sich leicht unter Verlust von Amin. Der Vf. nimmt für die Erklärung der Konstitution dieser Verbb. an, daſs das Jod in ihnen mit drei Wertigkeiten wirke. (Jpr. [2.] **46**. 305—16. Leipzig. I. Univ.-Lab. 7/10.) BODLÄNDER.

Alex. von Asbóth, *Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Stärke.* LINTNER und später PETIT erhielten durch Behandlung von Stärke mit Oxydationsmitteln ($KMnO_4$, bezw. HNO_3) gummiartige Stoffe, welche Säurenatur besitzen u. mit Metalloxyden Salze bilden. Gleichzeitig mit LINTNER hat sich Vf. mit der Einw. oxydierender Agenzien, speziell der des H_2O_2, auf Stärke beschäftigt. — 150 g Kartoffelstärke wurden mit 500 g verkleistert und unter fortwährendem Sd. 750 g mit NH_3 schwach alkal. gemachtes H_2O_2 zugegeben. Der Kleister ist nach einer Minute verflüssigt zu einer Art Molken und schäumt stark auf unter Entw. von O und CO_2. Es resultiert eine goldgelbe Fl. von Dextringeruch, die nach dem Einengen auf ein kleines Volum einen flockigen Nd. absetzt, der nach dem Trocknen eine hornartige graue M. *A* darstellt. Beim Eingieſsen des Filtrates von *A* in 3 l 96,5%igen A. scheidet sich eine zähe Substanz *B* ab. Die Mutterlauge von *B* sondert nach dem Stehen einen Nd. *C* ab. Versetzt man die reine Lsg. mit h. konz. $Ba(OH)_2$, so scheidet sich ein Nd. *D* ab, der abfiltriert und mit A. ausgewaschen wird. In dem Filtrate von *D* konnte Vf. Zucker, *E*, nachweisen. — Beim Ausäthern der ursprünglichen Fl. erhielt Vf. noch eine geringe Menge eines aromatischen fettsäureartig riechenden Körpers. — Vf. erhielt aus Stärke durch Einw. von H_2O_2 demnach fünf Körper: von *B* ca. 80%, von *C* ca. 15%, von *D* und *E* am wenigsten. — *A* erwies sich bei näherer Prüfung als *Stärkecellulose*, die von H_2O_2 nicht angegriffen wird. — *B* bildet eine graue, leicht pulverisierbare, in W. ll. M. Die wss. Lsg. wird durch J blauviolett gefärbt. Reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, liefert beim Sd. mit HCl

leicht Zucker. $[\alpha]_D = +178°$. Zus. wahrscheinlich: $C_6H_{10}O_5.H_2O$. — Ba-Verb.: $C_6H_{10}O_5.BaO$. — Körper *B* ist *lösliche Stärke* oder *Amylodextrin*. — *C*, weiße, staubige M., ll. in W. J färbt violettrot; FEHLING'sche Lsg. wird erst nach Einw. von HCl auf C reduziert. Zus.: $C_{24}H_{42}O_{20}.4H_2O$. $[\alpha]_D = +170°$. — *D*, weiße, pulverige M., ll. in A. u. W. J färbt die wss. Lsg. nicht. Reduziert FEHLING'sche Lsg. direkt nicht, wohl aber Ag-Lsg. Formel: $C_6H_8O_4.H_2O$. — Den Zucker *E* hat Vf. nicht untersuchen können. — Aus den Verss. Vfs. ergiebt sich, daß H_2O_2 auf Stärke eher lösend, als oxydierend einwirkt, ähnlich wie Diastase. Nur die Körper *C* u. *D* sind durch Oxydation entstanden. Es bestätigt sich ferner die Anschauung, daß die Molekulargröße der Polysaccharide mit der relativen Unlöslichkeit in W. wächst. Die Formel der Stärke muß nach dem Vf. mindestens $C_{24}H_{40}O_{20}$ sein, und nur nach dem Auseinanderfallen der Moleküle sind die Verbindungen $C_6H_{10}O_5.H_2O$; $C_6H_8O_4.H_2O$ und $C_6H_{12}O_6$ entstanden. Auf diese Formel weist auch die Bildung der Verb. $C_{24}H_{42}O_{20}$ hin. (ChZ. **16**. 1517—18. 1560—61.) HEFELMANN.

H. Causse und **C. Bayard**, *Antimonite des Pyrogallols*. Vff. beschreiben die bereits früher von CAUSSE (**92**. I. 984) erwähnte Verb. und deren Darst. näher. Man l. 100 g krystallisiertes Antimonchlorid $SbCl_3$ in 250 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Kochsalzlsg. Die Lsg. wird filtriert und in kleinen Mengen in eine Lösung von 50 g Pyrogallol in 250 ccm einer ebenfalls gesättigten Kochsalzlsg. eingetragen. Sobald der dabei eintretende weiße, flockige Nd. zu erscheinen aufhört, hört man auch mit dem Zusatz auf u. läßt das Ganze einige Stunden stehen, wobei sich die Flocken in kleine Krystalle umwandeln. Man sammelt den Nd. auf dem Filter, preßt zwischen Fließpapier aus, wäscht mit W. bis zum Verschwinden der Chlorreaktion u. trocknet. Das Antimonit des Pyrogallols hat dieselben Eigenschaften wie das des Brenzkatechins u. die Zus. $C_6H_3.OH.O_2SbOH$ des sauren Antimonits. Das neutrale Antimonit $C_6H_3O_3Sb$ erhält man wie das vorhergehende, wenn man erwärmt. Beide Verbb. sind sich äußerlich ganz ähnlich. Essigsäureanhydrid und Chloracetyl geben mit beiden Antimoniten Triacetylpyrogallol. (Cr. **115**. 507 bis 509. [10/10.*].) SACHSSE.

Pietro Gucci, *Derivate des Phenylendiamins*. Vf. hat früher (**87**. 1547) das Sulfocarbanilphenylendiamin $C_6H_4(NH)_2CS$ durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf m-Phenylendiamin erhalten. Er hat jetzt die Einw. von CS_2 auch auf o- und p-Phenylendiamin untersucht. *Sulfocarbanil-o-phenylendiamin* oder *o-Phenylensulfoharnstoff*. Diese Verb. wurde schon von LELLMANN auf indirektem Wege, sowie von BILLETER und STEINER (**87**. 353) dargestellt. Vf. hat nach seiner Methode beinahe theoretische Ausbeute erhalten. Die Verb. erweicht bei 292—294°, indem sie eine rötlich-gelbe Färbung annimmt, u. schm. bei 296—297° ohne Zers. LELLMANN fand 290° und BILLETER und STEINER 298° mit Zers. *Sulfocarbanil-p-phenylendiamin* wurde ebenfalls bereits von LELLMANN, aber in unreinem Zustande erhalten. Vf. erhielt die Verb. nach seinem Verfahren ebenfalls rein und mit sehr guter Ausbeute, sie bildet ein weißes amorphes, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. Pulver. (RAL. [5.] **1**. II. 176—80. [4/9.*].) SACHSSE.

D. Tivoli, *Phenylanilcyanamid und β-Diphenylsemithiocarbazid*. PELLIZZARI und TIVOLI haben (**92**. I. 815) durch Einw. von Chlorcyan auf Phenylhydrazin das Anilcyanamid erhalten. Bei der Fortsetzung dieser Verss. hat Vf. Chlorcyan in derselben Weise auf Diphenylhydrazin wirken lassen und hat dabei eine Substanz erhalten, die er *Phenylanilcyanamid* nennt:

$$2(C_6H_5)N.NH_2 + ClCN = (C_6H_5)_2N.NH_2.HCl + (C_6H_5)_2N.NH.CN.$$

Daneben entsteht, wie die Gleichung zeigt, Diphenylhydrazinchlorhydrat. Die freie Base krystallisiert und sieht weiß oder schwach fleischfarben aus, sie hält sich

an der Luft einige Zeit unverändert, wird aber dann dunkel und zersetzt sich vollständig. F. 97°. Das Chlorhydrat der Base $(C_6H_5)_2N.NH.CN.2HCl$ erhält man durch Einleiten von trocknem HCl in eine äther. Lsg. der Base, es bilden sich kleine weiße Nädelchen, die in Ä. unlöslich, in A. leicht l. sind. F. 162°. Wie das Anilcyanamid verb. sich auch das Phenylanilcyanamidchlorhydrat nicht mit Platin- oder Goldchlorid, sondern reduziert diese Verbb. In W. löst sich das Chlorhydrat leicht auf, aber schon nach einigen Augenblicken scheidet sich freies Phenylanilcyanamid ab, es hat also eine vollkommene Dissociation stattgefunden. Das Pikrat des Phenylanilcyanamids, $(C_6H_5)_2N.NH.CN.C_6H_2(NO_2)_3O$, bildet granatrote Krystalle, die bei 172° unter Zers. schm.

β-Diphenylsemithiocarbazid. Das symmetrische *α*-Diphenylsemithiocarbazid, $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$, hat FISCHER durch Rk. von Phenylhydrazin auf Phenylsulfocyanat erhalten. Vf. hat das entsprechende asymmetrische Semithiocarbazid, $(C_6H_5)_2N.NH.CS.NH_2$, durch Einw. von Schwefelammonium auf Phenylanilcyanamid dargestellt:

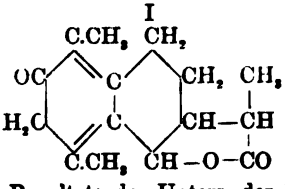
$$(C_6H_5)_2N.NH.CN + H_2S = (C_6H_5)_2N.NH.CS.NH_2.$$

Die Verb. bildet farblose, durchsichtige Krystalle, die sehr bitter schmecken und bei 202° schm. (Or. **15**. 253—60. August.) SACHSSE.

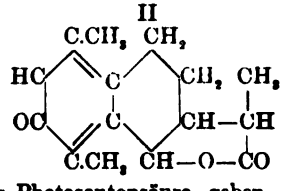
Gustav Wendt, *Über die Methylnaphtaline.* Der Inhalt dieser Mitteilung ist der Inaugural-Dissertation des Vfs. entnommen, welche unter der Oberleitung von WICHELHAUS angefertigt und vor der Publikation von WICHELHAUS (**92**. I. 300) veröffentlicht worden war. Der Vf. teilt seine Ergebnisse nochmals mit, weil WICHELHAUS die Arbeit des Vfs. nicht erwähnt und Angaben macht, die den vom Vf. gefundenen Thatsachen nicht entsprechen. Die Trennung der beiden Methylnaphtaline erfolgte durch mehrmaliges fraktioniertes Schmelzen ohne Absaugung des fl. Anteils. Das *α-Methylnaphtalin*, $C_{11}H_{10}$, ist ein schwach gelbliches, leichtflüssiges Öl u. wird durch Luft und Licht nicht verändert, F. −22°, K_{750}. 240—243°, D^{19}. 1,0005. Das Öl ist stark lichtbrechend und zeigt keine Fluoreszenz. Das *β-Methylnaphtalin* krystallisiert aus A. in durchsichtigen Blättchen, hat F. 32,5°, K_{750}. 241—242°. Beide Methylnaphtaline gaben je zwei Monosulfosäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze unterscheiden. Das *α*-Bariumsalz I krystallisiert mit drei Mol. Krystallwasser und l. sich bei 22° in 50 Teilen W., das *α*-Salz II hat ebenfalls 3 Mol. W. und l. sich in 310 Teilen W., dafs *β*-Salz I hat 3 Mol. W. und l. sich in 90 Teilen W., das *β*-Salz II hat 1 Mol. W. und l. sich in 530 Teilen W. Die von WICHELHANS angegebene Reinigung der Methylnaphtaline durch Darstellung der Pikrate vermag nicht die Beimengungen von Naphtalin, Äthylnaphtalinen, Dimethylnaphtalinen u. Äthylennaphtalinen zu entfernen. (Jpr. [2.]. **46**. 317—27. 7/10.) BODLÄNDER.

S. Cannizzaro u. **Pietro Gucci,** *Derivate der Photosantonsäure.* Aus den Arbeiten von CANNIZZARO und von GUCCI u. GRASSI (**91**. II. 546; **92**. I. 668) ergiebt sich für das Santonin die Strukturformel I, in welcher Vff. nur die Stellung von CO ändern, wie II zeigt, ohne dafs dadurch die Betrachtungen von GUCCI und GRASSI im geringsten gestört würden.

I



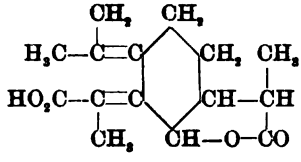
II



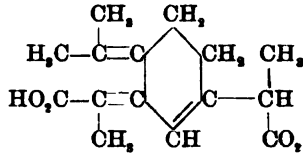
Die Resultate der Unters. der Derivate der Photosantonsäure geben eine neue Bestätigung für diese Formel. VILLAVECCHIA hat (B. **18**. 2859) gezeigt, dafs die bei

100° getrocknete Photosantonsäure wie das Santonin die Laktongruppe enthält, und daſs sie daraus durch Fixierung der Elemente des W. unter Einw. des Lichtes und mit Öffnung eines der Naphtalinringe an dem Ketoncarbonyl entsteht. Nimmt man für das Santonin die obige Formel II an, so muſs die bei 100° getrocknete Photosantonsäure durch III und die zweibasische Dehydrophotosantonsäure, die VILLAVECCHIA durch Einw. von HCl auf Photosantonsäure erhielt, durch IV dargestellt werden:

III

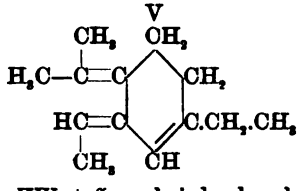


IV

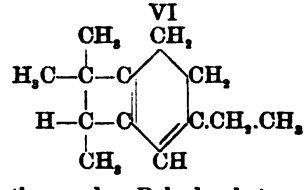


Vff. haben die Unters. dieser Rk. wieder aufgenommen u. haben gefunden, daſs bei Einw. von HCl auf Photosantonsäure zwei isomere Säuren entstehen, von denen die eine optisch aktiv, die andere inaktiv ist. Es besteht somit eine **aktive und inaktive Dehydrophotosantonsäure**. Die Dehydrophotosantonsäure von VILLAVECCHIA ist somit ein Gemenge beider Säuren. Die aktive Säure bildet groſse, zu Gruppen vereinigte Prismen, die bei 138,5—139° schm. und $[\alpha]_D = +48,31$ zeigen. Die inaktive Säure bildet Rhomboëder und schm. bei 134,5—135,5°. Beide Säuren sind in A. u. Ä. leicht l., wl. in sd. W. Beide Säuren bilden über ihren F. erhitzt eine porzellanartige Masse, die optisch inaktiv ist und sich aus wss. A. umkrystallisieren läſst. Dieselbe Substanz erhält man auch bei Destillation der Säuren im Vakuum. Die Destillation erfolgt bei 290—300°. Das Prod. besteht aus einer zweibasischen Säure $C_{15}H_{20}O_4$, und es scheint sich sonach um eine dritte Modifikation der Dehydrophotosantonsäure zu handeln. Alle drei Säuren geben bei Destilation mit Baryt in theoretischer Ausbeute denselben KW-stoff, der bei 225° destilliert und die Zus. $C_{13}H_{20}$ hat, also aus $C_{15}H_{20}O_4—2CO_2$ entstanden ist. Von der Formel der Dehydrophotosantonsäure ausgehend, muſs die Strukturformel dieses Kohlenwasserstoffes V oder VI sein:

V



VI



Der KW-stoff und jede der drei Modifikationen der Dehydrophotosantonsäure geben bei Oxydation mit Dichromat dasselbe Prod., eine einbasische Säure $C_{11}H_{10}O_4$. Erhitzt man dieselbe mit starker Jodwasserstoffsäure, so werden zwei Atome H aufgenommen, u. es entsteht eine weiſse Substanz, die bei 236—236,5° schm. Behandelt man dieselbe mit Oxydationsmitteln, so entsteht die ursprüngliche Säure quantitativ wieder. Bei der Destillation der Säure $C_{11}H_{10}O_4$ mit Kali oder Natron spaltet sich dieselbe in Aceton und Isophtalsäure, wonach man die Säure als *Dimethylphtalidcarbonsäure* $C_6H_3COOH<\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\-CO-\end{smallmatrix}>O$ bezeichnen muſs. Ihre Spaltung kann analog mit der Spaltung der von HEMILIAN (B. **19**. 3068) untersuchten Phenylphtalidcarbonsäure durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

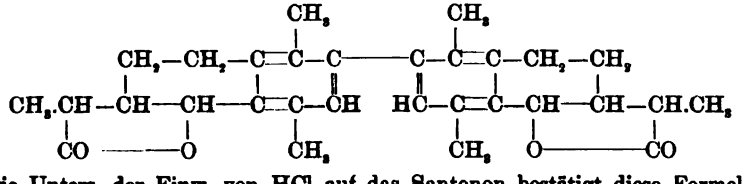
$$C_6H_3.CO_2H<\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\-CO-\end{smallmatrix}>O + H_2O = CH_3.CO.CH_3 + C_6H_4(CO_2H)_2.$$

(RAL. [5.] **1**. II. 149—55. [4/9.*].) SACHSSE.

L. Barthe, *Maßanalytische Bestimmung der Alkaloide.* Die am besten bekannten vegetabilischen Alkaloide sind auf Phenolphtaleïn ohne Einw. Hierzu gehören: Chinin, Cinchonin, Cinchonamin, Cinchonidin, Chinidin, Morphin, Codeïn, Cocain, amorphes und krystallisiertes Aconitin, Strychnin, Brucin, Eserin, Veratrin, Pilocarpin, Duboisin, Sparteïn. Kombiniert man diese Thatsache mit der anderen wohlbekannten Thatsache, daſs die vegetabilischen Basen Lackmus bläuen, so erhält man ein maſsanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Alkaloide. Das Alkaloid muſs mittels einer Mineralsäure in ein in W. oder in einer schwach alkohol. Fl. l. Salz übergeführt werden. Man titriert zunächst die Fl. mit $^1/_{10}$ Normalkali und mit Phenolphtaleïn und findet sonach, da das Alkaloid auf Phenolphtaleïn nicht reagiert, die ganze freie und gebundene Säure. Bei dem zweiten Verfahren wird nach Zusatz von Lackmus titriert, wobei man die freie Säure findet. Die Differenz giebt die an Alkaloid gebundene Säure und folglich durch Umrechnung dieses selbst. (Cr. **115**. 512 bis 514. [10/10.*].) SACHSSE.

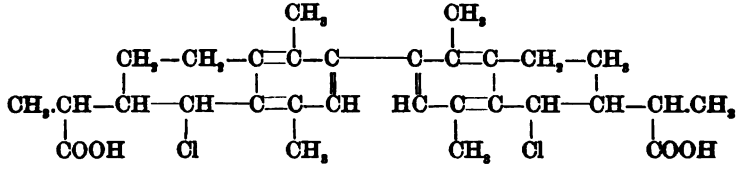
Ad. Claus, *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide, speziell des Chinins.* (Vg. **92**. II. 113.) Die Ansicht von GRIMAUX (**92**. II. 418), daſs bei Behandlung des Dijodmethylates von Chinin mit Alkalien vorzugsweise die eine Jodalkylgruppe angegriffen wird, teilt der Vf. auf Grund seiner älteren Unterss. nicht. Das gesamte Halogen wird bei genügendem Überschuſs an Alkali abgespalten. Wendet man aber, wie es GRIMAUX gethan hat, nur die berechneten Mengen Alkali in groſser Verdünnung an, so kommt nicht alles Alkali zur Wirkung. Die entjodeten und die nicht entjodeten Moleküle treten dann zu hochmolekularen Komplexen zusammen. Dasselbe findet auch bei der unvollständigen Verseifung der Monohalogenalkylate der Chinaalkaloide statt, wo von einer partiellen Entjodung des einzelnen Moleküls nicht die Rede sein kann. Aus der physikalischen Ähnlichkeit der Produkte der unvollkommenen Verseifung von Dijodmethylat des Chinins mit dem bei der Einw. von Kali auf das Jodmethylat des Methoxychinolins entstehenden Körper kann ein sicherer Schluſs nicht gezogen werden. Zudem führt eine solche Schluſsfolgerung zu inneren Widersprüchen. Daſs die Monojodalkylderivate des Chinins in der Kälte durch Alkalien nicht angegriffen werden, erklärt der Vf. durch den Einfluſs der zweiten stickstoffhaltigen Gruppe, die ihre basischen Eigenschaften noch unverändert entwickelt. Indem aber in den Dijodalkylderivaten des Chinolins auch der zweite basische Komplex befriedigt wird, ist ein Gleichgewicht in der ganzen Verb. hergestellt und jeder der beiden Ringstickstoffkomplexe bringt seine Reaktionseigentümlichkeiten ohne wesentliche Beeinflussung durch den anderen Komplex zur Geltung. (Jpr. [2.] **46**. 336—51. 7/10. Freiburg i. B.) BODLÄNDER.

G. Grassi-Cristaldi, *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Santonone.* In einer früheren Arbeit (**92**. II. 530) hat Vf. die Prodd. beschrieben, die durch Einw. von nascierendem Wasserstoff auf die essigsaure Lsg. des Santonins entstehen, wobei die groſse Analogie zwischen dem Hyposantonin und dem Santonon, bez. zwischen den entsprechenden Oxysäuren hervorgehoben wurde. Diese Analogie führte zu dem Schlusse, daſs das Santonon als Prod. der Vereinigung zweier identischer Hyposantoninreste betrachtet werden kann u. folglich folgende Strukturformel hat:

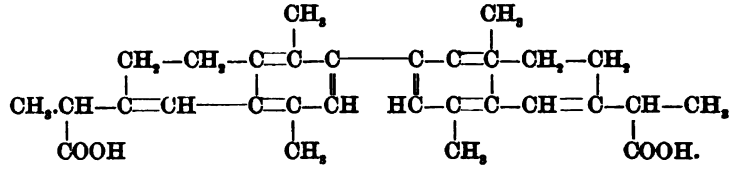


Die Unters. der Einw. von HCl auf das Santonon bestätigt diese Formel u. die Ähnlichkeit mit dem Hyposantonin. Bekanntlich (vgl. **91**. II. 546) erhält man durch

Einw. von gasförmigem HCl auf Hypo- und Isohyposantonin eine Dihydrosantinsäure. Die nächste Wirkung der HCl auf Santonon geht aus dem Vergleich der folgenden mit der vorigen Strukturformel hervor:



Im weiteren Verlaufe der Rk. treten aber die beiden oben aufgenommenen Mol. HCl wieder aus, und dadurch entsteht die *Bisdihydrosantinsäure:*



Zur Darst. des Methyläthers der Bisdihydrosantinsäure leitet man in Methylalkohol, in welchem Santonon suspendiert ist, trocknen HCl unter Abkühlung bis zur Sättigung ein. Der Ä. bildet feine, glänzende Nädelchen, die bei 131° schm. u. die Zus. $C_{32}H_{38}O_4$ haben. Mit Isosantonon erhält man ein gleiches Prod. von demselben F. Die Säure aus Santonon zeigt in Bzl.-Lsg. $[\alpha]_D = +95{,}95$ und die Säure aus Isosantonon unter denselben Umständen $[\alpha]_D = +98{,}31$. Es unterliegt also keinem Zweifel, daſs man aus zwei verschiedenen Substanzen zu demselben Produkt gelangt. Bei Verseifung des Ä. erhält man die *Bisdihydrosantinsäure* $C_{30}H_{34}O_4$, von dem Santonon ausgehend $[\alpha]_D = +34{,}46$, von dem Isosantonon ausgehend $[\alpha]_D = +35{,}35$, beide in Eg.-Lsg. Es entsteht also aus Santonon und Isosantonon nur ein Äther der Bisdihydrosantinsäure und nur eine Säure. (RAL. [5.] **1**. II. 188 bis 192. [4/9.*].) SACHSSE.

J. Van Eyk, *Aldehydartige Stoffe in flüchtigen Ölen.* In gewissen Fraktionen des Terpentinöls und Pfefferminzöls wies Vf. mittels GUYON'schen Reagenzes (durch SO_2 entfärbte Fuchsinlsg.) Aldehyde nach. (Jubiläumsschrift der Nederland. Maatsch. ter bevordering d. Pharm. 1892. 101; PCH. **33**. 595.) HEFELMANN.

Physiologische Chemie.

Spencer Le M. Moore, *Das angebliche Vorkommen von Eiweiſs in den Wandungen der vegetabilischen Zellen.* Die Substanz in den Zellenwänden, durch welche die Rkk. auf Eiweiſs anscheinend veranlaſst wurden, ist kein Eiweiſs, wenigstens kein peptonisierbares Eiweiſs, noch ist sie Tyrosin. KRASSER's Liste der Stoffe, die wie Eiweiſskörper reagieren, ist nicht vollständig, denn die drei Rkk., die die Zellwände geben (MILLON'sche, RASPAIL'sche, Xanthoproteïnreaktion) werden auch von einer Katechulsg. gegeben, und gewisse Rkk., die bei den Zellwänden im Stich lassen, thun dies auch bei Katechu. Das Verhalten verholzter Zellwände gegen verschiedene Reagenzien beweist das Vorhandensein eines eisengrünenden Farbstoffes in ihnen. Die Unfähigkeit der Zellwände, Karmin und Anilinblau aufzunehmen, läſst sich mit der Annahme, daſs sie Eiweiſs enthalten, nicht recht in Einklang bringen, aber keine Form des Gerbstoffes nimmt Karmin auf, u. eisengrünender Gerbstoff färbt sich nicht mit Anilinblau. Auch in dem Zellkern ist möglicherweise eisengrünender Gerbstoff.

Es ist zweifelhaft, ob Eiweifsstoffe in dem Milchsafte der Feige vorkommen, da die Rkk. auf Eiweifs, welche derselbe giebt, auch von eisengrünendem Gerbstoff herrühren können. (Journ. of the Linnean Soc. **29**. 241; NRd. **7**. 543. 15/10.) SACHSSE.

L. Géneau de Lamarlière, *Respiration, Transpiration und Trockengewichte von Blättern, die sich am Lichte und im Schatten entwickelt haben* (vergl. **92**. II. 621). Auf gleiche Oberfläche bezogen u. unter übrigens gleichen Umständen haben die am Lichte entwickelten Blätter der gleichen Art eine stärkere Respiration als die Schattenblätter (vgl. MAYER **92**. I. 900). Die Menge des von derselben Oberfläche u. unter denselben Bedingungen transpirierten W. ist für die Lichtblätter viel gröfser als für die Schattenblätter. Das Verhältnis zwischen Trockengewicht u. Frischgewicht der Lichtblätter ist gröfser als bei den Schattenblättern. (Cr. **115**. 521—23. [10/10.*].) SACHSSE.

Gréhant, *Absorptionsgesetz des Kohlenoxyds durch das Blut.* Vf. hat bei vier Hunden die Gase des arteriellen Blutes vor und nach $^1/_2$stündiger Einatmung CO-haltiger Luft ausgepumpt und mit folgendem Resultate untersucht:

Gase des normalen Blutes			Gase des Blutes nach CO-Atmung			
CO_2	O	N	CO_2	O	N	CO
40,1	15,4	1,5	28,9	12,2	1,5	5,5
45,9	21,2	1,5	51,8	15,5	1,5	2,8
40	15,2	1,8	42,2	13,4	1,8	1,7
40,4	22,7	1,5	40,4	21,5	1,5	1,3

Die Zahlen des aus dem Blute gepumpten Kohlenoxyds: 5,5, 2,8, 1,7, 1,3 sind dem Kohlenoxydgehalte der geatmeten Luft 0,001, 0,0005, 0,00033, 0,00025 direkt proportional. Vf. schliefst daraus, dafs das CO sich im Blute nach dem HENRY-DALTON'schen Gesetze auflöst. Er berechnet die tödliche Dosis des CO in der Luft zu $^1/_{275}$. (Cr. Soc. de Biologie 1892. 163; CPh. **6**. 414. 8/10.) SACHSSE.

Huppert, *Vorkommen von Glykogen im Bluts.* Bei der gemeinsam mit CZERNY unternommenen Unters. wurden die Eiweifskörper durch ein Kupfersalz entfernt. Das gewonnene Glykogen stellt ein weifses, mehlartiges Pulver dar, das mit W. eine opalisierende, durch A. fällbare Lsg. bildet, die stark rechts dreht, sich mit Jod braun färbt und nach dem Erhitzen mit Mineralsäuren CuO reduziert. Hiernach kann es nicht zweifelhaft sein, dafs die fragliche Substanz Glykogen war. Dasselbe wurde in keiner untersuchten Blutprobe vermist, falls die in Arbeit genommene Menge genügend grofs war. Der Gehalt des Blutes an Glykogen ist nach der Blutart verschieden, aber immer sehr gering; aus Rindsblut wurde pro Liter nur 5—10 mg gewonnen. Auch im Eiter konnte stets Glykogen nachgewiesen werden, aber in viel gröfseren Mengen als im Blute. Die Eiterzellen enthalten mehr davon als das Serum. (CPh. **6**. 394. 8/10.) SACHSSE.

Starling, *Aufsuchen des Peptons in Gewebsflüssigkeiten.* Im Blute, Plasma oder Serum wurden die gerinnbaren Eiweifssubstanzen durch ein gleiches Volum 10%iger Trichloressigsäure gefällt und durch Filtration von der Fl. getrennt. In dem nach wenigen Minuten erhaltenen Filtrate wird das Pepton durch die Biuretreaktion direkt bestimmt. Nach intravenöser Einspritzung bei Hunden von 0,5 g Pepton pro Kilogramm wurden noch Peptone im Blute mit diesem Verf. nach 1—$1^1/_2$ Stunde aufgefunden. Das Pepton erscheint in der Lymphe nach $^1/_2$ Minute, und nach 10—15 Minuten übertrifft deren Prozentgehalt an Pepton den des Blutes. Nachher nimmt der Gehalt an Pepton in der Lymphe, wie im Blute kontinuierlich wieder ab, die Lymphe bleibt aber stets peptonreicher, also ein ähnliches Verhalten, wie es HEIDENHAIN schon bei Einspritzungen von Zuckerlsgg. nachgewiesen hat. Ob ein ähnliches

Verhältnis zwischen der im Blute vorhandenen Peptonmenge und zwischen der Nichtgerinnbarkeit besteht, scheint verneint werden zu müssen, da gefunden wurde, daſs nicht gerinnendes Blut nur Spuren von Pepton enthielt, während Blut, das bis 4‰ Pepton aufwies, normal gerann. (CPh. **6**. 395. 8/10. Internationaler Physiologenkongreſs in Lüttich. [29/8.*].) SACHSSE.

Halliburton, *Abscheidung von Nucleoalbumin.* Nieren oder andere Organe werden zerkleinert, pulverisiertes Chlornatrium und W. zugefügt. Der so erhaltene Extrakt wird in dest. W. gegossen, wo sich Gewebsreste und die Globuline zu Boden setzen, während eine M. von schleimartiger Konsistenz obenauf schwimmt. Dieselbe wird gesammelt und von neuem in dest. W. ausgewaschen. Die so isolierte Substanz ist Nucleoalbumin. Das sog. Fibrinogen (WOOLRIDGE) soll neben einer kleinen Menge Lecithin hauptsächlich Nucleoalbumin enthalten. In der That ist das Residuum des mit Chlf. und A. ausgezogenen Fibrinogens identisch mit dem durch die NaCl-Methode bereiteten Nucleoalbumin, beide rufen intravaskuläre Gerinnung hervor. Mittels der NaCl-Methode konnte aus Leber und Gehirn kein Nucleoalbumin erhalten werden. Da das WOOLRIDGE'sche Fibrinogen also Nucleoalbumin enthält und aus Vers. PEKELHARING's hervorgeht, daſs das Zymogen des Fibrinfermentes ein Nucleoalbumin ist, scheint den soweit auseinandergehenden Ansichten über die Gerinnung ein Vereinigungspunkt gegeben zu sein. (CPh. **6**. 396. 8/10. Internationaler Physiologenkongreſs in Lüttich. [29/8.*].) SACHSSE.

Emil Cavazzani, *Cerebrospinalflüssigkeit.* Vf. benutzte gleichgroſse Hunde, die mit gleichem Futter genährt wurden, u. von denen einige morgens, andere abends mit Cyanwasserstoff getötet wurden. Die Cerebrospinalflüssigkeit, sofort durch die Membrana atlo-occipitalis mit einer Spritze aufgesaugt, wurde mit einer Weinsäurelsg., von der, wie Vf. sagt, 10 ccm 0,58 ccm der normalen Salzlsg. neutralisierten, auf Rk. und auf feste Bestandteile untersucht. I in der folgenden Tabelle giebt die Zeit des Vers., II die Menge der untersuchten Cerebrospinalflüssigkeit in Grammen, III die Tropfen der verbrauchten Weinsäurelsg., IV die festen Bestandteile in Grammen und V in Prozenten:

I	II	III	IV	V
Morgens	3,200	—	0,065	2,024
Abends	2,336	—	0,040	1,712
Morgens	2,230	20	0,0575	1,780
Abends	3,814	15	0,0613	1,609
Morgens	2,671	46	0,100	2,671
Abends	2,951	16	0,044	1,490
Morgens	1,280	11	0,025	1,953
Abends	1,725	9	0,024	1,391

Die Cerebrospinalflüssigkeit ist am Morgen alkalischer als am Abend u. enthält mehr feste Bestandteile. Auch die menschliche Cerebrospinalflüssigkeit zeigte gleiche Verschiedenheiten, wie sich im Falle einer Fistel des Hirnschädels feststellen lieſs. (CPh. **6**. 393—94. 8/10. Padua. Lab. v. STEFANI.) SACHSSE.

Löwy, *Atmung im luftverdünnten Raume.* Die Schnelligkeit der Verdünnung übt erst bei einer Druckerniedrigung um mehr als 300 mm Quecksilber einen Einfluſs insofern aus, als gewisse krankhafte Allgemeinerscheinungen bei schneller Verdünnung bei viel geringerem Grade der Druckabnahme auftreten, als bei langsamer Verdünnung. Folgende Verdünnungsgeschwindigkeiten wurden gut ertragen: in 10 Minuten eine Verdünnung, die einem Aufstiege im Ballon um 1958 m entspricht, in 11 Minuten um 2172 m, in 18 Minuten um 3645 m, in 30 Minuten 4972 m. Diese Geschwindig-

keiten sind so bedeutend, daſs sie kaum von schnellsteigenden Ballons erreicht werden. Die Grade der zulässigen Verdünnung waren bei den einzelnen untersuchten Individuen sehr verschieden u. milderten sich bei demselben Individuum durch die Tiefe der Atmung, durch welche die O-Spannung in den Lungenbläschen erhöht wird. Die tiefsten noch im Ganzen gut ertragenen Verdünnungen lagen bei 360 mm Quecksilber, gleich einer Erhebung um 6423 m, und bei 356 mm = 6514 m Höhe. In der Intensität und Art des respiratorischen Gaswechsels war bis zur Verminderung auf 300 mm keine Änderung zu bemerken. Sowohl die Höhe des Gaswechsels wie sein Betrag waren die gleichen wie bei Atmosphärendruck. Unter dieser Grenze, wo bei Körperruhe Beschwerden sich einstellen, änderte sich der Gaswechsel bei Ruhe und bei der Arbeit (Raddrehen am Kraftmesser). Die Atemgröſse nahm zu, die CO_2-Ausscheidung wuchs, während die O-Aufnahme zurückblieb. Offenbar waren hier qualitative Änderungen des Stoffwechsels, für welche auch das Auftreten von Eiweiſs, Zucker und Milchsäure im Harn sprach, eingetreten.

Ein auffallendes Ergebnis war die Thatsache, daſs während der beträchtlichen Arbeit (einmal in 18 Min. 6900 kgm, das andere Mal 11700 kgm in 36 Minuten) der O-Mangel in den Geweben sich fast bei dem gleichen Grade der Druckverminderung einstellte, wie in der Ruhe, und daſs bei einem Drucke noch Arbeit geleistet werden konnte, bei dem die O-Zufuhr in der Ruhe nicht mehr ausreichte. Eine Erklärung hierfür giebt nur die Änderung in der Atemmechanik. Sobald die O-Versorgung nicht mehr zureichte, vertiefte sich die Respiration (in einigen Arbeitsverss. bis zu 38% über die normale Tiefe), so daſs die in der Zeiteinheit gewechselten Gasvolume erheblich stiegen. Das Hämoglobin des Blutes muſs die Fähigkeit haben, seinen O-Bedarf auch einer Atmosphäre zu entnehmen, deren O-Spannung weniger als die Hälfte der normalen beträgt. Hierin liegt die Möglichkeit, in so weiten Grenzen, unabhängig vom barometrischen Druck zu leben und in normaler Weise die Körperfunktionen auszuüben. (Verhandlungen d. physiol. Gesellsch. zu Berlin. 1892; NRd. 7. 541—42. 15/10.) SACHSSE.

L. Sansoni, *Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens der Salzsäure zu den Eiweiſskörpern in Bezug auf die chemische Untersuchung des Magensaftes.* Die wss. Lsg. von Eiweiſs aus dem Hühnerei hat die Eigenschaft, eine gewisse Menge HCl zurückzuhalten und dadurch die Acidität zu verringern. Je konzentrierter die Eiweiſslsg. ist, desto mehr Acidität wird verborgen. Dieser Verlust konnte sowohl bei der Phloroglucinvanillinmethode, als bei Anwendung von Phenolphtaleïn bestätigt werden. Das im Handel vorkommende trockene Pepton, wie auch das durch künstliche Verdauung aus Eieralbumin erhaltene verbergen nur bei dem erstgenannten Reagens die Acidität der denselben hinzugefügten HCl; es scheint, daſs die geringen Chlormengen, die das Eiweiſs aufgenommen hat, nach völliger Umwandlung in Pepton wieder als HCl frei werden. In den Zwischenstadien der Peptonisation des Eieralbumins steht der Aciditätsverlust der HCl im Verhältnis zu der Dauer der künstlichen Verdauung und demnach zu der in Pepton umgewandelten Peptonmenge. In den Gemischen von Albuminlsg. und HCl, auch wenn diese letztere in so geringer Menge vorhanden ist, daſs selbst bei Hinzufügen von Pepsin und längerem Verweilen im Thermostaten bei 38° C. die Peptonisation gar nicht oder nur sehr unvollständig erfolgt, wird die Acidität nicht wieder erlangt, und auch ein längeres Verbleiben eines Gemisches von Albuminlsg. und HCl ohne Pepsin bewirkt dies nicht. Die Acidität dieser Gemische geht ferner durch die längere Einw. von Temperaturen von 100—110° zum Teil oder ganz verloren, was aber nicht der Fall ist bei Pepton-HCl-Gemischen bei keiner übermäſsig groſsen Acidität. Das in Säurealbumin umgewandelte Eiweiſs verhält sich wie die einfachen Gemische von HCl u. Eiweiſslsg. Dampft man Gemische von HCl und Eiweiſs bei 100—110° ein, so entsteht Pepton, wenn die S. nicht in zu geringer Menge vorhanden ist; andernfalls bildet sich jenes nicht. Verbb. von HCl

u. Eiereiweifs scheinen nach Einw. einer Temperatur von 100—110° eine neutrale Rk., von HCl und Pepton unter gleichen Bedingungen eine saure Rk. zu besitzen. Ein Verlust von Chlor ist selbst bei mehrstündigem Eintrocknen besagter Gemische nicht konstatiert worden, wenn Eiweifsstoffe und HCl in bestimmter Menge vorhanden sind. Die vom Eiweifs oder Pepton des Handels zurückgehaltene Menge HCl ist bei gleicher Menge Eiweifs um so geringer, je mehr HCl im Gemisch vorhanden ist. Die wiederholte Hinzufügung von dest. W. zu den HCl-Albumingemischen mit nachfolgender Eindampfung zur Trockne hat auf die durch die Hitze verloren gehende Chlormenge keinen Einfluſs.

Die chem. Vereinigung zwischen Eiweifs und HCl scheint nicht nach konstanten Gewichtsverhältnissen zu erfolgen, wie dies von mehreren Autoren behauptet worden ist. Die dialytischen Ergebnisse zeigten, dafs die nicht hohen Wärmegraden ausgesetzten HCl-Albuminmischungen durch Dialyse ihren gröfsten HCl-Gehalt verlieren. Das obige Verhalten bei 100—110° zeigt, dafs die Grundlage der Hayem-Winter'schen Methode zum Nachweis freier HCl des Magensaftes, entgegen der Annahme von Mizerski und Nencki, eine irrige ist. Daher ist das Verf., wie alle anderen, die auf Eindampfen des Magensaftes beruhen, fehlerhaft, indem zu wenig freie HCl gefunden wird. (Bkl. **29**. 1043—45. 1084—89. Turin.) Proskauer.

Alexandre Pöhl, *Die Rolle des Spermins bei Oxydationen.* Vf. hat kürzlich (**92**. II. 489) gezeigt, dafs Spermin die Oxydation des Magnesiums in den wss. Lagg. gewisser Chloride begünstigt. Dagegen ist Duclaux (ibid.) der Meinung, dafs Spermin hierbei nur physikalisch mitwirkt, indem es die Fl. wie etwa Seifenwasser schäumend macht. Vf. teilt nun zur Unterstützung seiner Meinung neue Verss. mit, bei denen 0,5 g metallisches Magnesiumpulver mit etwas Kupferchloridlsg. und etwas Spermin oder Saponin zusammengebracht und der in 24 Stunden entwickelte Wasserstoff gemessen wurde. Die Resultate waren folgende:

Spermin (g)	0,04	0,007	0,004	0	0
Saponin (g)	0	0	0	0,004	0
Wasserstoff (ccm)	432,52	431,56	432,98	141,10	65,8.

Andererseits wird auch die Rolle des Spermins bei intraorganischen Oxydationen durch folgende Beobachtungen aufgeklärt. Bei subkutanen Injektionen selbst schwacher Spermindosen beobachtet man eine deutliche Verminderung der Leukomaine ohne wahrnehmbare Veränderung des Harnstoffs, der aber bald Vermehrung des Harnstoffs und Hand in Hand damit Verminderung der Leukomaine folgt. Aufserdem verweist Vf. noch auf die Erfahrungen vieler Ärzte, die nach Anwendung von Spermin ebenfalls Vermehrung der Oxydationsvorgänge im Körper beobachtet haben. (Cr. **115**. 518—21. [10/10.*].) Sachsse.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ferd. Fischer, *Ein Wasser-Gutachten.* Vf. teilt zur Belehrung jüngerer Fachgenossen ein ausführliches Gutachten über die Verunreinigung des Wasserleitungswassers der Stadt Hannover im Jahre 1890 mit, welche durch die Verunreinigung des Hochbehälters und des Rohrnetzes hervorgerufen worden war. In beiden Teilen der Anlage hatten sich Schlammteile abgelagert, in denen auch viele Bakterien und Wasserflöhe lebten. Gründliche Ausspülungen des Behälters und des Rohrnetzes brachten Abhilfe. (ZAng. 1892. 571—77. Hannover.) Hefelmann.

C. Besana, *Untersuchungen über die Schafmilch.* Die Schafe, deren Milch Vf. untersucht hat, gehören der Rasse Sopravissana an, die auf natürlichen Weideplätzen aufgezogen wird und zu den mittleren Milchgebern gehört. Die mittlere Ausbeute

pro Schaf und Tag beträgt 250—300 ccm, die höchste tägliche Ausbeute 805 ccm; die mittlere Jahresausbeute beträgt pro Schaf 45—50 l. — D^{15}. der einzelnen Schafmilchproben: 1,037—1,043, im Mittel 1,0395. D^{15}. der Milch einer Herde beträgt 1,035—1,039. Die Schafmilch ist weit gehaltreicher, besonders fettreicher als die Kuhmilch u. dehnt sich in der Wärme daher weit mehr aus als diese. Beim Gebrauche der QUEVENNE'schen Milchwage ist eine eigene Korrektionstabelle zu benutzen, die Vf. für verschiedene Beobachtungstemperaturen ausgerechnet hat. D. der Schafmilch wird schon durch mäfsigen Wasserzusatz stark herabgedrückt: Reine Milch mit 39 zeigt nach Zusatz von 5% W. 37, bei 10% W. 35,5, bei 20% W. 32,5, bei 30% W. 30, bei 50% W. 26 an. Da indessen D. der Schafmilch einer Herde von 35—39 schwankt, so ist amtliche Kontrollprobeentnahme in dem „brado" (Weideplatze) zur Beurteilung einer Probe durchaus nötig. — Die Fettkügelchen der Schafmilch sind dichtgedrängt und im Mittel 0,004 76—0,0092 mm grofs, wenige messen 0,011 90 bis 0,014 28 mm, noch weniger 0,021 42 mm. Das gröfste Fettkügelchen mafs 0,030 90 mm. Mischung von Kuh- mit Schafmilch läfst sich mikroskopisch leicht an der verschiedenen Gröfse der Fettkügelchen erkennen; auch der Nachweis gewässerter Schafmilch gelingt leicht u. Mk. Die Schafmilch ist sehr zähflüssig infolge des Quellzustandes des Caseïns und setzt daher den Rahm erst nach Tagen ab, dagegen schon nach 24 Stunden im Cremometer, wenn man die Milch mit dem gleichen Volum W. verdünnt. — Die mittlere Zus. der Schafmilch in den Jahren 1887, 1890 und 1892 war folgende (I):

I

Fett	9,50%	21,77% Trockensubstanz
Proteïn	6,26%	
Milchzucker	5,00%	
Asche	1,01%	
Wasser	78,23%	

II

	Kuhmilch	Schafmilch
Fett	1	2,5
Proteïn	1	1,5
Milchzucker	1	1,25
Asche	1	1,33
Feste Stoffe	1	1,83

Der Vergleich der mittleren Zus. der Schaf- und Kuhmilch ergiebt folgende Verhältnisse (II). Schafmilch ist mehr als doppelt so lange haltbar als Kuhmilch u. gerinnt unter ungünstigsten Transportverhältnissen an heifsen Tagen nicht; sie braucht zum Gerinnen 1½—2-mal mehr Zeit, aber ebensoviel mehr Lab. (ChZ. **16**. 1519. 1561. 1598.) HEFELMANN.

Jules van den Berghe, *Fälschungen in Belgien.* 1. *Düngemittel. Natronsalpeter* erwies sich in den ersten 3½ Monaten des Jahres als rein; später wurden häufig Fälschungen beobachtet, z. B. durch 10,05—68,98% NaCl, durch 7,66—47,52% NaCl und 19,09—21,91% Sand, durch 8,80—28,02% Sand, durch Kaïnit u. endlich durch Kaïnit u. Sand. — *Schwefelsaures Ammon* zeigte häufig beträchtliche Zusätze von NaCl und von Kaïnit. — *Chlorkalium* enthielt in einem Falle nur Spuren KCl und war lediglich nur gemahlenes Steinsalz. — *Guano.* Der Gebrauch des rohen Peruguanos ist nahezu völlig aufgegeben worden. Mehrere Proben enthielten weder wasserlösliche, noch citratlösliche P_2O_5 und ergaben sich als Gemische von Phosphoriten mit $(NH_4)_2SO_4$ und $NaNO_3$. Ein als „Guzerath" bezeichneter Ölkuchen enthielt nur 4,21% N, dagegen 20,96% Asche, und erwies sich als ein verdorbener Rübenkuchen. — 2. *Futtermittel. Leinsamenkuchen-* und *Leinsamenmehle* waren verfälscht mit: Sand, CaO-reichen Erden, unentschälten Erdnufskuchen, Rübenkuchen, unentschälten Bucheckern, Sinapis arvensis und nigra. Brassica oleracea und rapa. Spergula arvensis. Polygonum lapathifolium, Chenopodium polyspernum etc. Andere Ölkuchen waren rein. — *Nährmehl für Rindvieh* enthielt Spuren von Tilletia caries, ferner Samen von: Polygonum Convolvulus, Vicia cracca, Plantago und Lychnis Githago, welche letzteren Vf. als besonders schädlich beanstandet. — 3. *Nahrungs-*

mittel. *Butter* zeigte 24—75% fremde Fette. Geröstete *Cichorien* waren teils durch Beimengungen verfälscht, teils verdorben. *Mehl* war mit 53,5% Gips verfälscht. — 4. *Gewerbliche Produkte.* *Braugerste* enthielt 15,54—18,32%, im Mittel 16,47% W.; 8,56—12,43%, im Mittel 10,64% Proteïn und 52—57,75%, im Mittel 55,24% Stärke. Das Gew. des hl betrug 61,895—72,675 kg, im Mittel 67,846 kg. Die leichteste und die schwerste Gerste hatten folgende Zus.:

	W.	Proteïn	Fett	Wachs u. Farbstoff	Stärke	Cellulose	Asche	P_2O_5
Leichteste	16,32	11,43	1,44	6,62	56,58	5,53	2,08	0,86
Schwerste	16,50	10,00	1,36	9,26	57,00	3,60	2,28	1,21

(RFa. **6**. 21—23. Roulers.) HEFELMANN.

Fälschungen *in Frankreich.* Der französische Ackerbauminister JULES DEVELLE lenkt die Aufmerksamkeit der Untersuchungsstationen auf eine im grofsen Mafse betriebene *Fälschung von Phosphoriten.* Mehr als 20 Fabriken befassen sich damit, die kryst. und deshalb weniger assimilierbaren gelben Somnephosphate künstlich grün zu färben, um denselben das Aussehen der geschätzten graugrünen Ardennes- und Meusephosphate zu verleihen. (RFa. **6**. 23.) HEFELMANN.

Fälschungen *in Holland.* (Jahresber. d. Sanitäts-Kommiss. zu Maastricht 1891.) Im allgemeinen wird eine Abnahme der Fälschungen konstatiert. — *Milch* kam, wie üblich, oft verfälscht auf den Markt. — *Butter* war mit Margarine verfälscht und zeigte nur in wenigen Fällen einen zu hohen Gehalt an Nichtfett. — *Mehl* erwies sich als unbeschwert und frei von Mutterkorn sowie von fremden Mehlen; ein Sago- u. ein Gerstenmehl bestand lediglich aus Kartoffelmehl. — *Brot.* Der Wassergehalt betrug 29,5—54%, überschritt also in mehreren Fällen die höchste zulässige Menge von 40% beträchtlich. Alaun, Mutterkorn und mineralische Zusätze fehlten. — *Konserven in Weifsblechemballagen* waren frei von schädlichen Metallen. — *Wurst* enthielt keine fremden Farbstoffe, wohl aber Zusätze von Mehl. — In einer *Zuckerware* fand sich Pikrinsäure. — *Kaffeebohnen* waren mit künstlichen Kaffeebohnen gemischt, gemahlener Kaffee mit Cichorie und Stärke. — Der Essigsäuregehalt des *Essigs* schwankte von 1,44—10%; Mineralsäuren und schädliche Metalle waren abwesend. — *Pfeffer* war teils durch mineralische Stoffe, teils durch Stärke verfälscht. — In *Safran* entdeckte man ziemlich viel Ba-Salz. Der Aschengehalt variierte von 6—16,5%. — *Fruchtsäfte* kamen mit Teerfarbstoffen gefärbt und mit Salicylsäure konserviert im Handel vor. — *Limonade* war Pb-haltig, vermutlich infolge des Pb-Gehaltes der verwendeten Citronensäure. — *Mineralwässer* enthielten vielfach Spuren von Cu. — *Bayrisch Bier* war mit Salicylsäure versetzt. — *Irdene Kochgeschirre* gaben Pb an verd. Essigsäure ab, emaillierte Eisentöpfe dagegen zeigten gute Glasuren. (RFa. **6**. 24—26.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos, *Fälschung von Desinfektionsmitteln.* Sogen. „50%ig. rohe Carbolsäure" ergab bei der Analyse nur 11% Phenol (vergl. SEILER in Nr. 23). (RFa. **6**. 26. Amsterdam.) HEFELMANN.

Agrikulturchemie.

Brieger und **Wassermann,** *Über künstliche Schutzimpfung von Tieren gegen Cholera asiatica.* Virulente Cholerakulturen, zunächst in Thymusauszügen fortgezüchtet (**92**. I. 996), dann 15 Minuten lang auf 65° oder 10 Minuten bei 80° erwärmt, riefen bei Meerschweinchen nach intraperitonealer Einspritzung je nach der geringeren oder gröfseren dabei verwendeten Dosis eine Temperaturerhöhung um 1° oder einen

Wärmeabfall von 2—3° C. hervor. Wird dieses Verf. täglich wiederholt, so vertragen schon am 4. oder 5. Tage die Tiere die Injektion einer vollvirulenten Cholerakultur, u. zwar bis zur dreifachen Menge der für Kontrolltiere unbedingt tödlichen Dosis. Nahezu den gleichen Erfolg erzielt man mit Fleischwasser-Peptonbouillonkulturen, welche 15 Minuten bei 65° erwärmt werden, sowie mit Aufschwemmungen von Agarkulturen in Thymusextrakt, die auf Eis gelegen hatten. Zur Herbeiführung der Immunität genügte die einmal wiederholte Einspritzung von 1 ccm der Impfflüssigkeit. (DMW. 1892. Nr. 31. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

O. Löw, *Über die Giftwirkung der Oxalsäure und ihrer Salze.* Freie Oxalsäure ist für Sproſs- und Spaltpilze kein stärkeres Gift, wie freie Weinsäure, und nicht schädlicher wie andere starke Säuren bei der gleichen Konzentration. In einer einprozentigen Lsg. sowohl von Oxalsäure als von Weinsäure wird z. B. nach 24 Stdn. die Gärtüchtigkeit der Bierhefe vernichtet, während bei zehnfacher Verdünnung jener Säuren dieselbe noch erhalten ist. Die Oxalsäure ist also kein allgemeines Gift, indem die niederen Pilze nicht durch ihre Salze angegriffen werden. Für chlorophyllführende Gewächse, sowohl wie für alle tierische Leben sind l. Oxalate giftig, doch nimmt diese Giftwirkung bei fortschreitender Verdünnung rasch ab.

Aus dem Studium der Giftwirkung der Oxalate auf Pflanzenzellen schlieſst Vf., daſs Zellkern und Chlorophyllkörper der grünen Pflanzen eine Ca-Verb. des Nucleïns enthalten. Wird das Ca als unl. Oxalat daraus abgespalten, so wird der Quellzustand verändert, was eine Strukturstörung und chem. Umlagerung der lebenden Materie bedingt. Vf. wird noch Mitteilungen darüber machen, ob dieser Schluſs auch für die tierischen Zellen berechtigt ist. (MMW. **39**. 370—72.) PROSKAUER.

R. Kolisch, *Experimenteller Beitrag zur Lehre von der alimentären Glykosurie.* HOFMEISTER hatte durch Aushungern bei Hunden einen Zustand herbeigeführt, in welchem die Assimilationgrenze für Kohlehydrate bedeutend herabgesetzt war. Da bei den zur Hervorrufung des Diabetes angestellten Verss. der Darm bisher wenig herangezogen wurde, so hat Vf. diese Frage aufgenommen. Derartige Verss., an Hunden ausgeführt, denen die Arteria meser. sup. bald entfernter, bald näher ihrem Abgange von der Aorta unterbunden wurde, ergaben 2—3 Stunden nach Einbringung des Zuckers in den Magen eine reichliche Zuckerausscheidung durch den Harn, welche nach 3 Stunden wieder aufhörte. Das Pankreas blieb normal. (Ckl. **13**. 737—40. Wien.) PROSKAUER.

A. C. H. van Senus, *Uneigentliche Gallensteine.* Nach dem Gebrauch einer Ölkur wurden in den Fäces eines Patienten Konkremente angetroffen, welche wesentlich aus freier Ölsäure und Natronseife bestanden und durch etwas Biliverdin grün gefärbt waren. Vf. hält dieselben im Gegensatz zu CAYAUX, der einen ähnlichen Fall beschrieben hat (NedPh. 1892. August. Ref.), für keine echten Gallensteine, da ihnen vor allem das Cholesterin fehlt. Die Entstehungsursache derselben dürfte mangelhafte Fettverdauung im Darme bei gleichzeitiger Verstopfung der gallenzuführenden Organe sein. (NedPh. **4**. 268. 16/9.) MUHLERT.

A. Ch. Girard, *Die Düngemittel.* Vf. berichtet über die Düngemittel der Weltausstellung von 1889. Als namentlich interessant heben wir den durch Abbildungen unterstützten Bericht über die Fabrik der Gebrüder SCHLÖSING in Marseille hervor, in welcher städische Abfallwässer auf schwefelsaures Ammoniak und andere Düngemittel verarbeitet werden. (Msc. [4.] **6**. 705—18. Oktober.) SACHSSE.

A. F. Holleman, *Die Bekalkung von steifen Kleyböden.* Die unangenehmen Eigenschaften eines schweren Thonbodens werden bekanntlich durch Kalk gemildert. Vf. hat nun untersucht, unter welchen Umständen diese günstige Wirkung des Kalkes bei steifen Thonböden beginnt. Ist der in kohlensaurem W. l. Kalkgehalt eines

solchen Bodens ca. 0,15% oder niedriger, so wird er sich durch Bekalkung verbessern lassen. Ist sein Kalkgehalt über 0,5%, so wird dies nicht der Fall sein, mutmaſslich werden dann organische Düngemittel helfen können. (LVSt. **41**. 37—41.) SACHSSE.

Berthelot und **G. André**, *Absorptionsvermögen der Ackererde und Fixierung von Ammoniaksalzen und Phosphaten durch Huminsäure.* Vff. brachten 100 ccm einer Lsg., die 16,5 g Chlorammonium enthielt, mit 2 g Huminsäure zusammen, nach 14 Stunden war die Fl. durch etwas freie HCl sauer geworden, und von der Huminsäure enthielt 1 g 0,009 g Ammoniumstickstoff. Behandelt man Huminsäure in gleicher Weise mit phosphorsaurem Natron oder Ammoniak, so geht etwas Huminsäure als Humat in Lsg., und die unl. bleibende Huminsäure enthält etwas Phosphorsäure u. Natron, bez. etwas Ammoniak. (An. [6.] **27**. 196—202. Okt.) SACHSSE.

A. Petermann, *Beiträge zur Stickstofffrage.* Die Verss. bilden eine Fortsetzung der früheren Verss. des Vfs. (**90**. II. 114), bei denen als Versuchspflanze Lupinen dienten. Bei den diesmaligen Verss. wurde wieder eine Leguminose, die Bohne, und eine Graminee, die Gerste, angewandt. Die Versuchsführung blieb im wesentlichen dieselbe wie früher. Als Boden wurde wieder Sand von bekanntem N-Gehalte benutzt, der trotz seines nachweisbaren natürlichen Gehaltes an Mikroorganismen doch noch mit einigen Kubikzentimetern des Auszugs eines Kleefeldes infiziert wurde. Die Gefäſse erhielten zum Teil Zusätze von Mineraldünger, zum Teil blieben sie ohne Zusatz. Als Stickstoffgewinne des ganzen Systems Boden + Pflanze ergaben sich in der 1. Versuchsreihe:

	Bohnen	Gerste
Sand mit Mikroben	+0,2764 g	+0,2523
Desgl.	0,2485 g	0,1913
Sand mit Mikroben und Mineraldünger	0,3445 g	0,3516
Desgl.	0,3133 g	0,2710.

Der N-Gewinn ist also gröſser, wenn die Zufuhr reichlicher Mineraldüngung die Produktion einer gröſseren M. von organischer Substanz ermöglicht. Das wichtigste Resultat besteht aber in dem Nachweise, daſs sich der atmosphärische Stickstoff nicht allein an der Vegetation der Bohne, sondern auch an der der Gerste beteiligt, die keine Wurzelknöllchen trägt. Die Knöllchen erscheinen somit nicht als ausschlieſsliche Ursache der Absorption des atmosphärischen N, sondern als Spezialfall, wo sich diese Erscheinung mit besonderer Stärke abspielt, wie FRANK schon vermutet, u. wie auch die früheren, oben zitierten Verss. des Vfs. bereits gezeigt haben.

Bei den vorstehenden Verss., die in Töpfen und im Gewächshaus ausgeführt wurden, waren demnach die N-Verbb. der Atmosphäre nicht ausgeschlossen. Dies wurde in einer zweiten Versuchsreihe dadurch erreicht, daſs nunmehr die Pflanzen in den vom Vf. früher beschriebenen (**89**. II. 1035) Kästen kultiviert wurden, die mit Glaskästen von je 1,592 cbm Inhalt überdekt waren, und durch die ein von N-Verbb. befreiter Luftstrom geleitet werden konnte. Wir müssen bezüglich der Einrichtung dieses Apparates auf die ausführliche und durch eine Abbildung unterstützte Beschreibung in unserer Quelle verweisen. Vf. unterwirft den Apparat einer ausführlichen Kritik u. gesteht zu, daſs derselbe nicht die absolute Luftdichtigkeit gehabt hat, die man bei kleineren Laboratoriumsapparaten erreichen kann. Indes ergiebt sich, daſs der Versuchsfehler, der aus der Infiltration von Luftspuren, die die Waschapparate nicht passiert haben, entstehen kann, viel zu klein ist, um auf das Endresultat wesentlichen Einfluſs haben zu können. Die Stickstoffgewinne dieser Versuchsreihe, einschlieſslich der Verss., bei denen die Pflanzen in denselben Apparaten normale, von N-Verbb. nicht befreite Luft erhielten, zeigt die folgende Tabelle, wobei noch zu bemerken ist, daſs bei sämtlichen Verss. der Boden mit Mikroben infiziert

war und einen Zusatz von Mineraldünger erhalten hatte, und daſs Norm. Vegetation in normaler, Nf. Vegetation in von N-Verbb. befreiter Luft bedeutet.

Bohne		Gerste		Lupine	
Norm	Nf.	Norm	Nf.	Norm	Nf.
2,4461	1,8177	3,6174	3,3712	8,6515	9,7841.

Diese Übersicht zeigt wiederum unwiderleglich, daſs der atmosphärische N nicht bloſs an der Vegetation der Bohne und Lupine, sondern auch an dem der Gerste Anteil nimmt. Der N-Gewinn steigt sogar zu einer erstaunlichen Höhe. Ferner ergiebt sich, daſs dieser Gewinn wesentlich auf der Fixierung von elementarem Stickstoff beruht. Die Anteilnahme des verbundenen N zeigt sich in den Versuchen mit Bohne und Gerste, da hier die Reihe in normaler Luft mehr N-Gewinn zeigt als die Reihe Nf. Wenn bei der Lupine das Gegenteil der Fall ist, so beruht dies darauf, daſs in normaler Luft weniger an Erntesubstanz produziert worden war als in der Luft Nf. Die Unters. der Zahlen zeigt aufserdem, daſs an dem Gewinn sowohl Boden als Pflanzen teilnehmen, und daſs die Knöllchen der Lupine prozentisch fast zweimal soviel N enthalten als die ganze Pflanze, u. fast dreimal soviel als die von den Knöllchen befreiten Wurzeln.

Da die untersuchten Pflanzen so verschiedenen Familien, wie den Papilionaceen und Gramineen angehörten, so kann man ganz allgemein schlieſsen, daſs die Atmosphäre sich an der Pflanzenernährung beteiligt, nicht allein mit ihren N-Verbb., sondern auch wesentlich mit ihrem elementaren Stickstoff. Bei den Papilionaceen spielen hierbei die Mikroorganismen der Knöllchen die Vermittlerrolle, fraglich bleibt, ob auch bei der Gerste Mikroorganismen im Boden die Überführung des elementaren N in assimilierbare Verbb. übernehmen müssen, oder ob die Zelle der höheren Pflanze selbst diese Funktion hat. Verss. mit Gerste im sterilisierten und nicht sterilisierten Boden würden dies zu entscheiden haben. (Sep. Brüssel. 1892. 1—37.) Sachsse.

Haselhoff, *Die Fabrikation und Beschaffenheit des Leinkuchens, bez. des Leinmehls.* Die Unters. erfolgte auf Grund eines Beschlusses des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche über gemeinsam vorzunehmende Unterss. der wichtigeren käuflichen Futtermittel. Dieselbe behandelt in 10 Abschnitten die Beschreibung des Rohmaterials, der Fabrikationsmethoden, der Leinkuchen, bez. Leinmehle, die Qualität derselben, die schädlichen Bestandteile, den zulässigen Grad der Beimengungen für die als normal zu bezeichnenden Leinsamenrückstände, die Fettbestimmung, die Bestimmung der Ranzigkeit der Leinsamenrückstände, die Unters. verschiedener Leinsamen, Leinkuchen und Leinmehle, endlich den bakteriologischen Befund dieser Unterss. (LVSt. **41**. 55—72. Versuchs.-Stat. Münster.) Sachsse.

F. J. van Pesch, *Fabrikation, Verunreinigungen von Leinkuchen und deren Nachweis.* Die Arbeit schlieſst sich nach ihrem Zweck und Inhalt der vorstehenden vollständig an. (LVSt. **41**. 73—93. Versuchs-Stat. Wageningen.) Sachsse.

F. J. van Pesch, *Leindotterkuchen.* Die ganze nicht unbeträchtliche Einfuhr dieser Kuchen in die Niederlande wird gröſstenteils zur Verfälschung der Leinkuchen angewandt. Vf. macht einige Mitteilungen über die Zus. der Leindotterkuchen. (LVSt. **41**. 94—95. Versuchs-Stat. Wageningen.) Sachsse.

Friedrich Albert, *Grünpreſsfutter.* Unter Grünpreſsfutter oder Süſspreſsfutter versteht man, im Gegensatz zum früher empfohlenen Sauerfutter, ein durch starke Selbsterhitzung hergestelltes wasserreiches Gärfutter. Das Material, aus dem Grünpreſsfutter hergestellt wird, ist zunächst solches Futter, aus dem unter günstigeren Bedingungen Dürrheu gewonnen werden könnte, ferner, entweder zu diesem Zweck zu wasserreiche Pflanzen oder solche, deren Ernte in eine so späte Jahreszeit fällt, daſs eine Heuwerbung unmöglich ist. Bei der Herstellung der Feimen ist zu beachten,

daſs, je weniger Inhalt eine Feime hat, um so gröſser also ihre Oberfläche im Verhältnis zum Inhalt und auch um so beträchtlicher der prozentische Randabfall sein wird. Um den Wassergehalt, der die Erhitzung hindert, etwas herabzusetzen, wird empfohlen, die Pflanzen abwelken zu lassen. Eine gleichmäſsige Lagerung ist zu erstreben, was besonders bei grobstenglichen Pflanzen schwierig, weshalb das Zwischenstreuen von geeignetem Material, wie Stroh u. Spreu, üblich ist. Hauptsächlich sind es drei Erscheinungen, die bei der Bereitung des Futters in verschiedener Aufeinanderfolge zur Wirksamkeit kommen: Die Thätigkeit der lebenden Pflanzenzellen, die Wirksamkeit niederer Pilze u. die Oxydationsvorgänge in den abgestorbenen Pflanzen. Sorgfältige Temperaturmessungen sind nötig; bei 70° ist die Mehrzahl der Buttersäurebakterien getötet, soweit müſste also die Temperatur gesteigert werden. Bei der Leitung der Selbsterhitzung zeigen sich praktische Schwierigkeiten, auf die Vf. näher eingeht.

Der Verbrauch von Grünpreſsfutter muſs sich nach Möglichkeit so vollziehen, daſs immer nur ein kleiner Teil des Futters von der Pressung befreit wird, u. dieses ist dann schnell zu verwenden, besonders wenn bei dem Ausschnitte noch höhere Wärmegrade herrschten, da das Futter schnell an der Luft verdirbt. Eine Beseitigung des Drucks auf die Hauptmasse darf nie vorgenommen werden, weil sonst bei Luftzutritt eine zweite Gärung stattfinden kann. Infolge der Selbsterhitzung, des Absterbens der Pflanzen und der Pressung laufen beträchtliche Mengen flüssiger Stoffe ab, die an der Luft bald in Fäulnis übergehen und dieselbe verpesten. Der Wasser- und Aschengehalt sind daher, auſser in wasserdicht schlieſsenden Gruben, geringer, als beim frischen Materiale. Die Verluste schwanken für Trockensubstanz zwischen 40—70% der frischen M., an denen die einzelnen Bestandteile des Futters in verschiedenem Maſse beteiligt sind.

Von 102 Fütterungen, auch an Milchkühe, haben nur 9 Fälle ungünstige Resultate, doch ist Vorsicht bei Verabreichung an Milchkühe zu beobachten, da das Futter voll Gärungserreger steckt, es darf daher nicht direkt oder durch die Ausdünstung mit der Milch in Berührung kommen. Die Kosten bei der Bereitung des Grünpreſsfutters im Vergleiche zu denen bei der Dürrheubereitung werden sich nach lokalen Verhältnissen richten, doch ist das Grünpreſsfutter gegenüber dem Dürrheu nur immer als Notbehelf anzusehen. Aus den angestellten Fütterungsversuchen geht hervor, daſs das Grünpreſsfutter eine spezifisch günstige Wirkung nach keiner Richtung zeigt. (Baltische Wochenschr. 1891. 466—68. 477—82. 491—94; Bied. **21**. 592 bis 599. September.) SACHSSE.

Adolf Mayer, *Der Schmelzpunkt und die chemische Zusammensetzung der Butter bei verschiedener Ernährungsweise der Milchkühe.* Vf. hat schon in einer früheren Arbeit (**88**. 1471) darauf hingewiesen, daſs der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Butterfette selbst für eine einzelne Kuh zwischen weiteren Grenzen schwankt, als man bisher angenommen hat, wenn man das Tier verschiedenen Versuchsbedingungen unterwirft. Die Fortsetzung dieser Versuche ergab eine sehr interessante Bestätigung dieser Thatsache. In den älteren Verss. waren Schwankungen des Gehalts an flüchtigen Säuren in dem Butterfette einer und derselben Kuh von 20,0—35,5 ccm (nach der WOLLNY'schen Modifikation ermittelt, auf die gewöhnliche Weise ausgedrückt u. auf 5 g Butterfett bezogen) festgestellt worden. Diesmal sind bei der ersten Kuh Schwankungen gefunden worden von 13,4—24,9, bei der zweiten von 20,1—32,2. Noch gröſser werden diese Schwankungen, wenn man die verschiedenen Grenzziffern bei verschiedenen Rassen und Individuen, in verschiedenen Stadien der Laktation befindlich und auf sehr verschiedene Weise gefüttert kombiniert. 33,5 und 13,4 ccm sind bis jetzt das Maximum und das Minimum, und wahrscheinlich sind dies noch nicht die äuſsersten Extreme, obwohl sie alles bis dahin Bekanntes, namentlich nach der unteren Grenze hin, weit übersteigen. Diese Resultate müssen natürlich ein sehr

bedenkliches Licht auf die kritische Beurteilung der Verfälschung von Butter durch Margarine und andere fremde Fette nach dem Gehalte an flüchtigen Säuren werfen. In Übereinstimmung mit den oben zitierten älteren Vers. wurde ferner der Gehalt des Milchfettes an flüchtigen Säuren etwas abhängig gefunden von der Laktationsdauer, so zwar, dafs im Anfang der Periode höhere Zahlen als später gefunden wurden.

Ordnet man die Futtermittel in der Weise an, dafs ein Futtermittel mit der stärksten Wirkung auf die Vermehrung der flüchtigen Fettsäuren obenan zu stehen kommt, so ergiebt sich etwa folgendes Bild:

Rauhfutterstoffe:	Kraftfutterstoffe:
Runkelrüben	Roggen
Weidegras im Frühjahre.	Maiskeimkuchen
—	Baumwollsamenkuchen
Grüner Klee	—
—	Erdnufskuchen
Weidegras im Herbste	Sesamkuchen
Heu, Sauermais	Leinkuchen
Sauerheu	—
Stroh.	Mohnkuchen.

Zufügung von Milchsäure oder flüchtiger Fettsäure aus den Stearinfabriken hatte, wenigstens in den kleinen Mengen, in denen sie vorgenommen werden konnte, keinen erkennbaren Einfluſs auf die REICHARDT'schen Zahlen, ebensowenig eine Hungerkur bei einem Versuch.

Es drängt sich nun zunächst die Frage auf, wodurch haben diese verschiedenen Futtermittel einen so entschiedenen Einfluſs auf die Butterkonstitution. Man kann denken an eine spezifische Wirkung besonderer Eiweifsarten, Fette, Kohlehydrate etc. oder an die Einw. verschiedener Nährstoffverhältnisse, indes ergeben sich hier keine bestimmten Anhaltspunkte. Eine bessere Übereinstimmung mit den durch den Vers. gelieferten Zahlen erhält man, wenn man die Hypothese zu Grunde legt, dafs ein grofser Gehalt an Kohlehydraten, zumal an ll. einen hohen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren bewirkt.

Über die Beeinflussung des F. der Butter durch die Fütterung ergiebt sich folgendes: Die Erstarrungspunkte des geschmolzenen Butterfettes zeigen nicht ganz dieselben Erscheinungen wie die F. Diese fallen etwas mit der Laktationsperiode, wenn man wieder zu derselben Fütterung zurückkehrt, während die Erstarrungspunkte diese Erscheinung nicht zeigen. Nimmt man aber Mittelzahlen aus Schmelz- und Erstarrungspunkten, so zeigt sich, dafs der Einfluſs der Laktationsperiode auf diese sehr gering ist, womit sie ganz besonders geeignet sind, den Einfluſs der verschiedenen Futtermittel auf die Konsistenz der Butter deutlich zu machen. Ordnet man wiederum die Futtermittel wie oben in zwei Reihen, wobei aber diejenigen obenan stehen, die die Butter hart machen, so erhält man ungefähr die umgekehrte Anordnung, in der nunmehr Stroh und Mohnkuchen obenan steht. Man sieht also, dafs die Butterarten, welche viel flüchtige Säure enthalten, auch zu den leichter schmelzbaren gehören, u. umgekehrt. Freilich kann diese Regel nicht ganz streng sein, weil neben den flüchtigen Säuren auch der Oleïngehalt etc. eine gute Schmelzbarkeit bedingt. (LVSt. 15—35.) SACHSSE.

J. Klein, *Fütterungsversuch mit Sonnenblumenkuchen bei Milchkühen.* Der zu den Verss. verwendete Sonnenblumenkuchen war in Mehlform von der Firma LANGNER und ILLGNER in Thorn geliefert. Er enthielt 91,32% Trockensubstanz, 36,73% Rohproteïn, 13,94% Rohfett, 20,60% Kohlehydrate, 15,68% Rohfaser und 4,37% Rohasche, wovon als verdaulich anzunehmen sind: Eiweifs 30,9%, Fett 12,5% u. Kohle-

hydrate 25%. Als Vergleichsfuttermittel wurde der Leinkuchen angewandt. Die Zulage von Sonnenblumenkuchen zu einer zwar nicht eiweifsreichen, im Ganzen aber doch für Milchkühe gerade auskömmlichen Ration hat in allen Fällen eine Steigerung des Milchertrages bewirkt. Hierbei hat anscheinend die Zulage von nur 1 Pfund Sonnenblumenkuchen fast die gleiche Wirkung gehabt, wie die von 2 Pfund desselben Futtermittels. Das letztere hat sich dem Leinkuchen überlegen erwiesen. Ein spezifischer Einfluſs auf den Fettgehalt der Milch dagegen, sowie auch auf die Steigerung des Lebendgewichtes war nicht ersichtlich. Was die finanzielle Seite der Fütterung mit Sonnenblumenkuchen betrifft, so berechnet sich ein Gewinn von 1 Pfund Zulage nur bei sehr hoher Milchverwertung, wie sie beim Verkauf oder auch bei Fettkäserei erzielt wird, während die 2 Pfund Zugabe von Sonnenblumenkuchen (auf 1 Pfund Leinkuchen als Kraftfutter), obgleich von einer längeren Versuchsdauer eine Steigerung der Wirkung zu erwarten stand, mit Verlust verbunden gewesen wäre. (MZ. **21**. 673—77. 1/10. Proskau.) PROSKAUER.

Cremer, *Fütterungsversuche mit neuen Zuckerarten.* Angewandt wurde Isomaltose, Dextromannose und Rhamnose. Die Isomaltose erhöht, wie die Maltose, den Glykogengehalt der Leber durch direkte Umwandlung und geht kaum in den Harn über. Die Dextromannose verhält sich dagegen wie die Galaktose, und es erfolgt stärkere Ausscheidung mit dem Harne und nur ersparende Wirkung auf das Eiweifsglykogen. Die Einw. der Rhamnose auf die Glykogenbildung war in zwei damit vorgenommenen Verss. nicht entscheidend, sie wurde nur reichlich im Harne wieder gefunden. Nach diesen, wie nach den anderen im Münchener Laboratorium mit anderen Zuckerarten gemachten Verss. ist das gefundene Glykogen ein und dasselbe. Zuckerarten, welche gärfähig sind, sollten auch Glykogen bilden. (CPh. **6**. 396. 8/10. Internationaler Physiologenkongreſs in Lüttich. [29/8.*].) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

St. J. Thugutt, *Mineralchemische Studien.* I. *Die Sodalithgruppe.* (Forts. von **92**. II. 594.) Vf. behandelt: 1. *Kalisodalithe:* Dieselben sind in reinem Zustande nicht darstellbar, und macht sich hierbei das durchaus ungleichartige Verhalten von Kalium und Natrium bemerkbar, indem Natronsodalithe mit sehr verschiedenen Salzen gewonnen werden können. Ein Kalinatronsodalith entsteht z. B. durch Erhitzen (55 Stdn., 209—210°) von 7 g Kaolin, 6 g KOH, 14,4 g molybdänsaurem Natron mit 40 ccm W. — 2. *Lithionnephelin* kommt in der Natur wasserfrei als hexagonaler Eukryptit vor. Eine Lithionsodalithbildung findet beim Behandeln von Kalinephelin mit LiCl-, resp. Li_2CO_3-Lsg. nicht statt, obwohl das Kalium durch Lithium ersetzt wird, und sind daher auch Li und Na nicht gleichwertig. Auf einem Umwege z. B. durch Schmelzen von Silberultramarin mit LiJ (HEUMANN) lassen sich jedoch Lithionsodalithe erzielen. — 3. *Mangan- und andere Metallsodalithe.* Aus Natronnephelinhydrat (4 g), Manganchlorid (15 g) und W. (45 ccm) entstand bei 193° das amorphe, hell fleischrote *Mangannephelinhydrat*, $MnO.Al_2O_3.2SiO_2 + 3H_2O$. — HEUMANN u. SZILASI erhielten Silber-, Blei-, Zinndisulfidsodalithe aus entspr. Natronsodalith und entspr. Metallsalzen. — 4. *Strontiannephelin.* Erhitzen (195—200°, resp. 210°) von hydrochemisch dargestelltem Sodalith mit $SrCl_2$ führte zu dem Körper $4(SrO.Al_2O_3.2SiO_2) + H_2O$ (hexagonale Tafeln und das Licht doppelt brechende Nadeln). — 5. *Metamerien innerhalb der Sodalithreihe.* Dieselben ergeben sich daraus, daſs verschiedene natürliche, sowie künstliche Sodalithe mit $CaCl_2$-Lsg. verschiedene Produkte geben. — Sämtliche Glieder der Sodalithgruppe erscheinen im Wesen gleich konstituiert, und zwar wird die alte Sodalithformel $3(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 2NaCl$, resp.

$4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + 2NaCl$ aus verschiedenen Umständen wahrscheinlich. Aus einer Reihe zusammengestellter Formeln ergiebt sich, daſs die Zahl der Natriumatome im hinzuaddierten Salze zu der Zahl der Silikatmoleküle ($Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$) mit Ausnahme von zwei Fällen sich wie 12 : 8 oder 12 : 6 verhalten, was dafür spricht, daſs wirkliche chemische Individuen vorhanden sind. — Diese Ergebnisse beziehen sich nur auf die künstlichen aus Kaolin in stark alkal. Lsg. erhaltenen basischsten Sodalithe und nicht auf natürliche oder künstliche Sodalithe mit höherem Kieselsäuregehalt und höherem Salzgehalt. — II. *Experimentelles zur Frage über die Kaolinbildung:* In der Natur bildet sich Kaolin durch Einw. kohlensäurehaltiger Gewässer auf die Thonerdesilikate. Künstlich läſst sich Thon neben unzersetztem Material gewinnen, wenn man Kalinephelin mit Carbolsäurelsg. erhitzt. Von anderen der Kohlensäure in ihrer Wirkung nahestehenden organischen Körpern sollen in dieser Beziehung noch Glycocholsäure und Cholsäure untersucht werden. — III. *Einfluſs der Konzentration der einwirkenden Lösungen auf den chemischen Umsatz bei den Silikaten.* Vf. lieſs verschieden konz. Lsgg.: 1. von Ätzalkalien auf Kaolin, 2. von kieselsauren Alkalien auf Kaolin, 3. von kieselsauren Alkalien auf Kalinephelin einwirken, studierte ferner 4. die Umwandlung von Leucit in Analcim in verd. Lsg. mittels NaCl, Na_2CO_3 und W. bei 193—201°. — 5. Die Rückbildung von Leucit aus Analcim in verd. Lsg. mittels KCl, K_2CO_3 u. W. bei 193—201°. — 6. Die Umwandlungen des Kalichabasits in Natronchabasit (mittels NaCl-Lsg.) und in Analcim (mittels NaCl, Na_2CO_3 und W.). — 7. Die Einw. verd. Kalicarbonatlsg. auf Sulfatsodalith. — Es ergab sich im allgemeinen, daſs der Einfluſs der Konzentration meist nicht gering zu sein scheint, indem bei stark verd. Lsgg. sich oft nur der Wassergehalt der Produkte veränderte, in manchen Fällen aber auch der chemische Umsatz einen vollständig verschiedenen Verlauf, als in konzentrierteren Lsgg., nimmt. — Bei Lsgg. von kieselsauren Alkalien nimmt die Acidität des entstehenden Prod. mit der Verd. zu. — Die Umsetzungsgeschwindigkeit nimmt im allgemeinen mit der Verdünnung ab, die Krystallisationsfähigkeit der Produkte dagegen zu. — Bei der Umwandlung von Leucit in Analcim und umgekehrt war die Verdünnung ohne Einfluſs. — IV. *Umwandlungen des Korunds und des Diaspors.* Die Pseudomorphosen von Korund (Genth) sprechen für eine verhältnismäſsig leichte Umwandelbarkeit derselben. Mit destilliertem W. auf 225—235° erhitzt, nimmt Korund W. auf, und zeigt dieser Versuch die Möglichkeit der Diasporbildung auf diesem Wege. — Beim Erhitzen von rotgeglühtem Korund (2 g) mit 4,2 g $K_2O.2SiO_2$ und 50 ccm W. auf 185—192° (171 Stdn.) findet teilweise Orthoklasbildung statt, und wird es hierdurch wahrscheinlich, daſs die mit Korund vergesellschafteten Feldspate diesem ihren Ursprung verdanken (Genth). — Diaspor giebt beim Erhitzen mit W. weder W. ab, noch nimmt er solches auf. — Mit Na_2O, SiO_2, $8H_2O$, amorpher Kieselsäure und W. erhitzt, giebt Diaspor kieselsäurereichsten Analcim. Bei gleicher Behandlung liefern demnach Korund und Diaspor ganz verschiedene Umsetzungsprodukte. — V. *Über Sulfoferrite:* Natriumeisensulfid bildet sich als Nebenprod. bei der künstlichen Darst. des Sulfidsodalithes in geringer Menge in schwarzbraunen Kryställchen. In gröſseren Nadeln läſst sich *Natriumsulfoferrit*, $Na_2S.Fe_2S_3 + 4H_2O$ (metallglzd., violettbraun, im durchfallenden Licht schmutziggrün; mit verd. Salzsäure H_2S-Entw.), durch Erhitzen (190—200°, 79 Stdn.) von 10 g mit H_2S gesättigtem NaOH mit 3,17 g $Fe_2(OH)_6$ und 45 ccm W. gewinnen. — In der Natur bildet sich Natriumsulfoferrit, besonders in den Nosean und Hauyn führenden Gesteinen, wenn jene an das Sickerwasser Natriumsulfat abgeben, dieses sich mit reduzierenden Stoffen zu Schwefelnatrium reduziert u. dieses sich dann mit Eisenoxyd umsetzt. — Weitere dargestellte Verbb.: a. $3K_2S.Fe_2S_3 + 22H_2O$ (violettbraun, metallglzd., nicht krystallinisch), Darst. analog der Natriumverb. — b. $Mg(OH)_2.Fe_2S_3 + 2H_2O$ (amorph, schwarz, nach dem Zusammenpressen metallglzd.), analog dem Natriumsulfoferrit mittels $MgSO_4$, NaOH

(mit H_2S gesättigt) und W. bei 190—200° erhalten. — Das schwarze Pigment der Predazzite ist vielleicht ein Magnesiumsulfoferrit. — Rkk. der Sulfoferrite: 1. Natriumsulfoferrit wird mit kalter saurer $SbCl_3$-Lsg. sofort orange, mit $CdCl_2$-Lsg. gekocht, gelb und durchsichtig. — 2. Kaliumverb. mit saurer $SbCl_3$-Lsg. langsam hellbraun. — 3. Magnesiumverb. mit $SbCl_3$-Lsg. und $CdCl_2$-Lsg. nicht verändert. — VI. *Basische Sulfate von Magnesium und Zink:* Die Existenz basischer Magnesiumsulfate in der Natur ist nicht unwahrscheinlich. Künstlich erhält man bei wechselnden Mengen von Magnesiumsulfat durch Erhitzen (192—218°) mit Natronlauge immer dasselbe Prod. $6Mg(OH)_2.MgSO_4 + 3H_2O$ (doppelbrechende Nadeln, kaum l. in k. W., wl. in h. W., l. in Salzsäure). — Zinksulfat (21 g) mit Natronlauge (3 g NaOH in 30 ccm W.) erhitzt (192—218°; 31 Stunden) ergab Nadeln der Zus. $3Zn(OH)_2.ZnSO_4$. — VII. *Umwandlungen einiger natürlicher Gläser durch destilliertes Wasser, sowie durch verdünnte Natriumcarbonatlösung bei ca. 200°.* Resultate: 1. *Obsidian vom Ararat* spaltet beim Erhitzen (210—230°; 336 Stdn.) mit W. etwas Kieselsäure und Kali ab und kann wohl auch in der Natur durch reines W. hydratisiert werden. — 2. *Hyalomelan von Bobenhausen* (pechschwarz, im Dünnschliff lichtkaffeebraun durchsichtig) wird bei höherer Temperatur durch W. rascher hydratisiert, als bei 100° und ist dann l. in Salzsäure. — Mit Na_2CO_3 in wss. Lsg. erhitzt (210—230°), spaltet Hyalomelan den meisten Kalk, etwas Kieselsäure, etwas Kalium und wahrscheinlich auch Magnesium ab, gleichzeitig tritt Natron u. W. ein. — 3. *Wichtisit* (aus Wichty in Finnland), im Granit vorkommend, wird weder durch W., noch durch 2%ige Na_2CO_3-Lsg. verändert. — Nach dem Weißglühen nimmt Wichtisit bei 225—235° 5,53% W. auf. — 4. *Sordawalit* (von Sordawala in Finnland), schwarz, glasglänzend, Poren mit heller gefärbtem Glase umrandet, ändert sich mit dest. W. bei 225—230° (240 Stdn.) sehr wenig, so daß auch das zum Teil veränderte Diabasglas einer weiteren Hydratation sehr energisch widersteht. — Es scheint demnach die Widerstandsfähigkeit der natürlichen Gläser chemischen Eingriffen gegenüber weniger mit dem Grade ihrer Acidität und mit der Abkühlungsgeschwindigkeit, als damit zusammenzuhängen, ob dieselben unter Druck oder ohne Druck erstarrt sind. Die Gläser der Tiefen- u. der intrusiven Gesteine sind widerstandsfähiger, als diejenigen der Ergußsteine. Der Eläolith u. Orthoklas der ersteren ist ebenfalls beständiger als Nephelin und Sanidin der letzteren. (ZAnorg. **2**. 113—56. 17/10. Dorpat. Mineralog. Inst. d. Univ.) WACHTER.

John Murray und **A. F. Renard**, *Tiefseeablagerungen.* Die auf dem Meeresboden entstehenden Ablagerungen lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die Bildungen innerhalb der Grenzen der Gezeiten sind litorale Ablagerungen, weiter abwärts folgen bis zu einer Tiefe von 180 m die Flachwasserablagerungen. Alles, was jenseits der 100-Fadenlinie (=180 m) sich niederschlägt, ist Tiefseeablagerung. Hierher gehört zunächst eine Reihe von Ablagerungen, die ebenso wie die litoralen und Flachwasserbildungen im wesentlichen aus dem unveränderten Detritus der Festländer und Inseln entstehen (Korallensand und -schlamm, vulkanischer Sand und Schlamm, grüner Sand und Schlamm, roter und blauer Schlamm). Im Gegensatz zu ihnen bilden sich andere Tiefseeablagerungen als Ndd. einer pelagischen Lebewelt und der letzten Zersetzungsprodukte von Gesteinen und Mineralien (Pteropoden-, Globigerinen-, Diatomeen-, Radiolarienschwamm, endlich der rote Tiefseethon. Bei weitem die größte Fläche nehmen der rote Tiefseethon (35,9% des gesamten Meeresbodens) u. der Globigerinenschlamm (34,5%) ein. Insgesamt bedecken die pelagischen Ablagerungen 80% des Meeresbodens, während auf die Tiefseeablagerungen festländischen Ursprungs nur 13% und auf die Flachwasserablagerungen 7% entfallen.

Bei den Ablagerungen zeigt sich sehr deutlich ein allmähliches Verschwinden des Kalks mit zunehmender Tiefe. Der Gehalt an $CaCO_3$ in Prozenten betrug nämlich bei der Tiefe von:

1830—2745 m	70,9%	5490—6405 m	0,9%
2745—3660 m	69,6%	6405—7320 m	0,0%
3660—4575 m	46,7%	über 7320 m	Spur.
4575—5490 m	17,4%		

Diese Erscheinung giebt den Schlüssel für die Verbreitung des Globigerinenschlamms und des roten Tiefseethons. Die Foraminiferenschalen gelangen nicht in die tiefsten Tiefen des Oceans, weil sie hier vom kohlensäurereicheren W. aufgelöst werden. (Challenger Bericht; NRd. **7**. 536—37. 15/10.) SACHSSE.

J. F. Biel, *Untersuchung des Meteorsteins von Indarch, gefallen am 7. April 1891.* Die Sulfide des Fe bestimmte Vf. nach C. SCHMIDT mittels des $HgCl_2$-Verfs.; die KW-stoffe durch Ausäthern des Meteoritpulvers. Die KW-stoffe, 0,453% der M., bildeten eine gelbliche, schmierige, in W. unl., nicht flüchtige, aber leicht verbrennliche M. Die Zus. des Meteorits war folgende:

Magnetkies, Fe_7S_8	19,9577
Pyrit, FeS_2	0,0351
Phosphornickeleisen	14,3533
Silikat, $(R''O)_2SiO_2$	16,1769
Silikat, $R''O.SiO_2$	33,9346
Al-Alkalisilikat, $3(R'_2O.R'''_2O_3).4SiO_2$	12,5734
Mn	0,2606
C	0,7807
	100,0723

(PCH. **33**. 600—1. St. Petersburg.) HEFELMANN.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung grüner basischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Durch Einw. von Chlordinitrobezol (1 : 2 : 4) auf m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan erhält man Dinitrophenyl-m-amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan. Durch Oxydation dieser Leukobase entsteht ein Farbstoff, der wegen seiner gelbgrünen Nuance wertvoll ist. Derselbe läfst sich auch in saurem Bade, gerade so wie Säuregrünausfärben. Die Einw. des Chlornitrobenzols auf das Triphenylmethanderivat vollzieht sich beim Erwärmen in alkoh. Lsg. Der durch Oxydation mit Bleisuperoxyd aus dem Substitutionsprod. dargestellte Farbstoff ist in h. W., in A. und Essigsäure ll.; in konz. Schwefelsäure l. er sich mit braunroter Farbe. (Pbl. **13**. 602. DRP. 63 026. 19/9. 91.)

Kern & Sandoz, Basel, *Darstellung eines violettschwarzen Farbstoffs aus Amido-α-naphtolmonosulfosäure durch Oxydation.* Die Amido-α-naphtolmonosulfosäure (2,1,4) läfst sich in alkal., wss. Lsg. durch die Einw. des Luftsauerstoffs in einen violettschwarzen Farbstoff überführen. Diese Darst. geschieht in der Weise, dafs man eine wss. Lsg. der S. in Soda längere Zeit in offenen Gefäfsen erhitzt, wobei im Anfang das verdampfende W. ersetzt wird. Die Färbung des Prod. auf gebeizter und und ungebeizter W. sind sehr gleichmäfsig, licht- und walkecht. Die Amidonaphtolsulfosäure erhält man entweder durch Reduktion derjenigen Azofarbstoffe, welche α-Naphtolmonosulfosäure (1,4) oder α-Oxynaphtoesulfosäure als Komponente enthalten; oder durch Reduktion der Nitrosoverbindung der α-Naphtolmonosulfosäure (1,4). (Pbl. **13**. 603. DRP. 63 043. 23/9. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidoanissäure.* Die Amidoanissäure läfst sich in dem Verf. des Patentes Nr. 55 649 ebenso wie die Amido-p-oxybenzoësäure zur Herstellung sekundärer, beizenfärbender Disazofarbstoffe verwenden, indem man die Diazoverb. der

Anissäure erst auf α-Naphtylamin einwirken läßt, den erhaltenen Amidoazokörper diazotiert und mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- bezw. Carbonsäuren kuppelt. Die unter Anwendung der gebräuchlichen Naphtolmono- und -disulfosäuren als Komponenten erhaltenen Farbstoffe sind etwas weniger l. und erzeugen auf chromgebeizter Wolle violette bis blauschwarze Nuancen. (Pbl. **13**. 603. DRP. 63 069. 17/11. 91; II. Zus. Pat. zu 55 649. 21/5. 89. — C. **91**. II. 334. u. I. Zus. Pat. zu 62 003. — C. **92**. II. 279.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines blauen, substantiven Baumwollfarbstoffs mittels Benzoyl-1,8-oxynaphtylaminsulfosäure.* Wird die nach den Angaben des Patentes Nr. 40 571 dargestellte Naphtylamindisulfosäure mit Alkalien verschmolzen, so entsteht eine Oxynaphtylaminmonosulfosäure, deren Benzoylverb. bei der Kombination mit Tetrazodiphenyl einen blauen Farbstoff liefert. Derselbe ist in W. ll. und kann im schwach alkal. Seifenbad gefärbt werden, im Gegensatz zu den nach dem Verf. des Patentes Nr. 54 662 aus Benzoyl-1,8-amidonaphtolmonosulfosäure und Tetrazodiphenylsalzen dargestellten Farbstoffen, welche schwer l. sind und nur in ätzalkal. Bad gefärbt werden können. Es wird infolgedessen bei dem vorliegenden Verf. die nach den Angaben der Patentschrift Nr. 54 662 erforderliche Anwendung von carbonylierten oder sulfurierten Diphenylbasen vermieden. (Pbl. **13**. 603. DRP. 63 074. 22/8. 91; Zus. Pat. zu 54 662. 8/10. 90. — C. **91**. I. 607.

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung von Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethan.* Die Kondensation von Formaldehyd mit dialkylierten m-Amidophenolen zu Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethanderivaten erfolgt bereits in der Kälte, bei der Einw. von Formaldehyd auf die in W. gel. Säure- oder Alkalisalze der Dialkyl-m-amidophenole. Man l. das m-Amidophenol entweder in verd. Salzsäure oder in Natronlauge und setzt die erforderliche Menge Formaldehyd zu. Wenn nach längerem Stehen der Aldehydgeruch verschwunden ist, fällt man das gebildete Diphenylmethanderivat mit Soda bezw. mit Essigsäure aus und krystallisiert dasselbe aus verd. A. um. (Pbl. **13**. 603. DRP. 63 081. 25/6. 90; Zus. Pat. zu 58 955. 27/6. 89. — C. **92**. I 192.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines braunroten Beizenfarbstoffes.* Das im Patent Nr. 57 525 beschriebene (2,3)-Dioxynaphtalin liefert beim Kombinieren mit Diazoverbb. allgemein sogen. Beizenfarbstoffe. Das wertvollste dieser Produkte ist der braunrote Farbstoff, welcher aus der Kombination von Amidoazobenzolmonosulfosäure mit (2,3)-Dioxynaphtalin hervorgeht, indem durch die Einführung dieser Sulfosäure die Walkbeständigkeit der Färbungen wesentlich gesteigert wird.

Der Farbstoff kann sowohl in essigsaurer, wie in alkal. Lsg. dargestellt werden; er erzeugt auf chromierter oder mit Thonerde gebeizter Wolle satte braunrote Färbungen. (Pbl. **13**. 638. DRP. 62 947. 25/1. 91.)

Notizen.

Brümmer, *Einfluß der Saatkartoffeln von mehr oder minder fruchtbaren Stauden auf die Kartoffelerträge.* (Deutsche Landwirtschaftl. Rundschau 1891. 301; Bied. **21**. 467—68.)

Breustedt, *1890er Weizen- und Kartoffelanbauversuche.* (Magdeb. Ztg. 1891. Nr. 563; Bied. **21**. 465—66.)

O. Pitsch, *Kartoffelversuche der Reichslandbauschule zu Wageningen.* (Nederlandsch Landbouw Weekblad 1892. 2; Bied. **21**. 463—65.)

C. v. Eckenbrecher, *Bericht über die Anbauversuche der deutschen Kartoffelkulturstation im Jahre 1890.* (ZSp. 1890. 64—107; Bied. **21**. 460—63.)

Schluß der Redaktion: den 1. November 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. **Nr. 21.** **23. November.**

Apparate.

Otto Ziegler, *Filtermacher*. Derselbe besteht aus einer Scheibe aus starkem toff, die leicht zusammenlegbar ist, u. in dieser Form die Gestalt eines gefalteten ilters hat. Legt man auf die ausgebreitete Scheibe ein Filtrierpapier u. schlägt sie usammen, so nimmt letzteres die Form eines sorgfältig gelegten Filters an. (Südd. poth-Z.; PCH. **33**. 632. 27/10. Augsburg.) PROSKAUER.

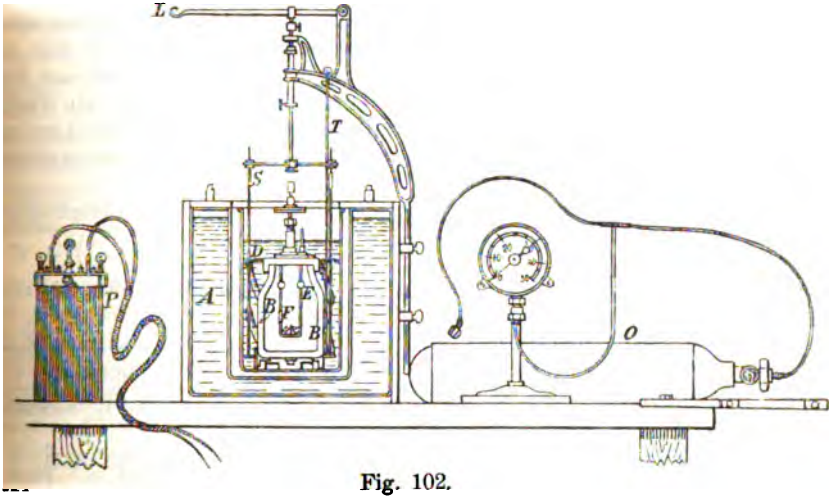


Fig. 102.

Mahler's und **Hempel's** *Kalorimeter zur Bestimmung der Verbrennungswärme s Substanzen*. MAHLER's Kalorimeter, eine Modifikation der BERTHELOT'schen mbe, beruht in seiner Anwendung darauf, dafs in einem hermetisch geschlossenen ume der zu untersuchende Stoff in Sauerstoffgas unter geeignetem Drucke, der Belter in Wasser gestellt, mittels galvanischen Stromes verbrannt u. die Temperaturnahme des Wassers gemessen wird. Der Apparat (Fig. 102) besteht aus einer über n Dorn geschmiedeten, aufsen vernickelten, innen emaillierten Flasche B von ichem Stahl mit 8 qmm dicken Wänden, von 654 ccm Rauminhalt u. Widerstandsigkeit gegen Druck von 55 kg auf 1 mm, der stählerne Deckel D auf eingelegtem iringe niedergeschraubt. Durch einen Hahn auf demselben wird Sauerstoff zugeirt, u. eine gut isolierte Elektrode befindet sich an demselben, welche in ihrer Vergerung im Innern der Flasche ein Platinstäbchen E bildet. Ein gleichfalls am ckel befestigtes Platinstäbchen endigt in eine flache Schale F zur Aufnahme des verbrennenden Stoffes mittels einer durch den elektrischen Strom glühend zu chenden Platinspirale, welche beide Stäbchen verbindet. Mittels Hebels L setzt n die Vorrichtung S in Thätigkeit, welche eine Anzahl schraubenförmig gebogener chstreifen zur Mischung des Wassers im Behälter A auf u. nieder bewegt. Ferner

sind vorhanden ein Thermometer T, die galvanische Batterie P von 10 Volt u. ein mit Sauerstoff von 120 Atm. gefüllter Cylinder O nebst Manometer. Für flüssige u. gasförmige Substanzen wird das Verfahren passend abgeändert. Im Original werden von einer Anzahl verschiedener Substanzen die Untersuchungsresultate in der Quelle mitgeteilt; die Verbrennungswärme von 1 kg Kohle von Montrambert z. B. betrug 8373 Cal. Wie **92**. II. 606 mitgeteilt, haben auch die MAHLER'schen Verss. erwiesen, daſs die DULONG'sche Formel für die Beurteilung des Heizwertes der Kohlen brauchbar ist.

Nach HEMPEL (**92**. II. 681) haben die kalorimetrischen Methoden neuerdings eine derartige Durchbildung erfahren, daſs sie in einem Zeitraume von $^1/_4$ Stunde auszuführen sind, und zwar leichter, als eine für die DULONG'sche Elementaranalyse. Schon längst vor MAHLER hat HEMPEL unter Zugrundelegung der BERTHELOT'schen Verbrennung in der Bombe eine neue einfache kalorimetrische Untersuchungsmethode in seinen „Gasanalytischen Methoden" veröffentlicht u. durch weitere Verss. gefunden, daſs unter einem Drucke von 12 k/qcm in einer Bombe von etwa 250 ccm Inhalt 1 g Kohle in einer Atmosphäre von Sauerstoff vollständig verbrennt, während bei Verbrennung unter gewöhnlichem Drucke eine Teerbildung u. Ruſsen nicht zu vermeiden ist. Zur Erzielung zuverlässiger Resultate ist es erforderlich, die von Kohlen genommene Durchschnittsprobe zerkleinert und dann in gepreſsten Stücken zur Verbrennung zu bringen (Zeichnung der Presse in der Quelle), in deren Mitte ein Platindraht steckt, dessen freie Enden an zwei Stellen herausragen. Die Verbrennung geschieht alsdann in einem von dem BERTHELOT'schen u. MAHLER'schen abgeänderten Autoklaven.

Bei von **P. Otto** ausgeführten *kalorimetrischen Bestimmungen* u. Berechnungen nach der DULONG'schen Formel des Heizwertes $= 80{,}8\,C + 344{,}6\left(H - \frac{O}{8}\right) + 25\,S$ aus von demselben gefertigten Elementaranalysen haben sich die in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen ergeben.

Kohle	Asche	H_2O	S	N	H	O	C	Heizwert	
								gefunden	berechnet
1	9,50	6,85	1,50	2,60	5,30	6,80	67,45	6958	7019
2	9,20	6,64	1,50	2,60	5,30	7,45	67,31	6958	7016
3	5,31	7,25	0,97	1,80	5,30	7,17	72,30	7471	7351
4	5,38	6,97	0,97	1,40	5,10	7,18	72,70	7471	7345
5	4,40	9,10	0,75	3,10	5,70	4,70	72,25	7540	7613
6	24,00	1,40	1,40	—	0,40	0,40	72,10	5619	5981

Die Übereinstimmung zwischen kalorimetrischer Bestimmung u. Berechnung aus der Elementaranalyse auf 1—2%, wie sie von BUNTE u. OTTO gefunden worden, ist nur von einem geübten Arbeiter zu erlangen, da die Analyse wegen des Schwefelgehaltes der Kohlen schwierig ist und nur bei ganz richtig geleiteter Verbrennung mit chromsaurem Blei richtige Resultate giebt. (BHZ. **51**. 389—90.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

W. R. Hodgkinson u. **J. Young**, *Über die Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf Oxysalze.* Eine gewogene Menge des Salzes wurde einem trockenen Strome von SO_2 bei höherer oder gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt. Die Einw. auf *Nitrate* findet bei gewöhnlicher Temperatur statt. Sind die Nitrate fein gepulvert, so steigt die Temperatur schnell. Dabei wird das Nitrat in Sulfat verwandelt, und es entwickeln sich rote Dämpfe von Stickoxyden, ohne daſs mehr SO_2 in SO_3 verwandelt

wird, als von der Base gebunden wird. Bei der Einw. von SO_2 auf *Chlorate* bei Temperaturen unterhalb 60° entwickelt sich Chlorsuperoxyd, welches mit dem Überschufs von SO_2 entweicht. Bei höherer Temperatur entsteht eine schwache Explosion, und es entwickeln sich Dämpfe von Chlor, SO_2 und SO_3. Führt man in das gelb gefärbte, aber klare Gemisch von SO_2 und Chlorsuperoxyd etwas W. ein, so wird es infolge Bildung von SO_3 wolkig. Feuchtes SO_2 scheint schneller auf Chlorate einzuwirken, als trocknes, und es wird dabei kein Chlorsuperoxyd entwickelt.

Die Einw. von SO_2 auf *Chromate, Dichromate* u. *Permanganat* variiert mit der Natur der Base; Silberchromat giebt Silbersulfat und Chromoxyd, Alkalichromate werden in Alkalisulfat und Chromsulfat verwandelt, und ähnlich verhalten sich Permanganate. Wirkt auf Chlorate SO_2 in Ggw. einer organischen Substanz ein, so entsteht eine heftige Rk., die man am besten demonstrieren kann, wenn man ein bis zwei Tropfen einer Lsg. von SO_2 in A. oder Ä. auf etwas gepulvertes Kaliumchlorat fallen läfst. (British Association. Edinburgh-Meeting 1892; ChN. **66**. 199. 21/10.) BODLÄNDER.

S. L. Penfield, *Über die Krystallographie der Cäsiumquecksilberhaloide. Mit 32 Figuren.* Der Vf. giebt versprochener Maßen die zu WELL's Untersa. der Cäsiumquecksilberhaloide (**92**. II. 609) gehörigen krystallographischen Einzelheiten. Wir bedienen uns bei dem Referate der von PENFIELD eingehaltenen Anordnung, der die Körper zu sechs Typen vereinigt, je nachdem sich Cs zu Hg verhält: I. wie 3 : 1; II. 2 : 1; III. 1 : 1; IV. 2 : 3; V. 1 : 2; VI. 1 : 5. Den Zusammenhang mit dem oben zitierten Referate über die WELLS'sche Arbeit ergeben die vorgesetzten Ordnungsnummern:

	System	a : b : c	ac
I. 1. Cs_2HgCl_4	Rhombisch[1]	0,7976 : 1 : 0,6605	—
15. Cs_2HgCl_3Br	Rhombisch[1]	0,7882 : 1 : 0,6527	—
6. Cs_2HgBr_4	Rhombisch[1]	0,7966 : 1 : 0,6656	—
10. Cs_2HgJ_4	Rhombisch[2]	0,5362 : 1 : 0,97975	—
20. $Cs_2HgBr_2J_2$	Rhombisch[2], der vorigen Nummer ähnliche Winkel		—
II. 2. Cs_2HgCl_4	Nicht meßbar	—	—
7. Cs_2HgBr_4	Rhombisch	0,5706 : 1 : 1,4715	—
16. $Cs_2HgCl_2Br_2$	Rhombisch	0,567 : 1 : ?	—
23. $Cs_2HgCl_2J_2$	Rhombisch	nicht meßbar	—
11. Cs_2HgJ_4	Monoklin	1,3155 : 1 : 0,9260	69° 56′
21. $Cs_2HgBr_2J_2$	Monoklin	der vorigen Nummer ähnliche Winkel	—
III. 3. $CsHgCl_3$	Dimorph { tesseral / rhombisch }	— / 0,57735 : 1 : 0,40887	— / —
17. $CsHgClBr_2$	Dimorph, der vorigen Nummer ähnlich		—
8. $CsHgBr_3$	Dimorph { tesseral / monoklin }	— / 1,0124 : 1 : 0,70715	— / 87° 7′
22. $CsHgBrJ_2$	Monoklin	0,978 : 1 : 0,743	87° 3,5′
12. $CsHgJ_3$	Nicht meßbar	—	—
IV. 13. $Cs_2Hg_3J_5$	Monoklin[3]	0,3438 : 1 : 0,3544	71° 55,5′

[1] Mit monokliner Hemiëdrie, welche Art der Hemiëdrie PENFIELD im Gegensatze zu anderen Krystallographen (z. B. GROTH) annimmt. — [2] Mit sphenoidischer Hemiëdrie. — [3] Hemiëdrisch.

	System	a : b : c	ac
V. 4. $CsHg_2Cl_3$	Monoklin	0,6099 : 1 : 1,3289	87° 54′
18. $CsHg_2ClBr_4$	Rhombisch	0,586 : 1 : ?	—
9. $CsHg_2Br_5$	Rhombisch	0,590 : 1 : 1,15	—
14. $CsHg_2J_5$	Nicht meſsbar	Nicht meſsbar	—
VI. 5. $CsHg_5Cl_{11}$	Monoklin	0,7233 : 1 : 0,4675	85° 51′ 40″
19. $CsHg_5ClBr_{10}$	Monoklin	0,7111 : 1 : 0,4561	85° 29′

(Sil. [3.] **44**. 311—21. 1/10. [6.] New-Haven. Sheffield Scient. School.) NIES.

G. C. Schmidt, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumdichromat.* Die von DARMSTÄDTER beschriebenen Verbb., *nitrodi- und nitrotrichromsaures Kalium*, konnte Vf. auch bei Veränderung der Versuchsbedingungen nicht erhalten. Stets entstand *tri- oder tetrachromsaures Kalium*. Vf. vermutet, daſs DARMSTÄDTER ein Gemenge von Trichromat u. Salpeter in Händen hatte. (B. **25**. 2917—18. 24/10. [1/10.] Eberswalde. Lab. von REMALÉ.) WAGNER.

Hugo Remmler, *Untersuchung über Kobalt.* Dem Kobalthydroxyd wird eine vollkommene Unlöslichkeit in wss. Ammoniak zugeschrieben, was nicht der Fall ist, indem eine wss. Ammoniaklsg. beim Stehen mit frisch gefälltem u. ausgewaschenem Kobalthydroxyd nach ungefähr zwei Tagen sich rötet. Vf. brachte sorgfältig gereinigtes Kobaltmaterial durch langsame Einw. von Ammoniak auf Kobalthydroxyd in Lsg. u. bestimmte in den aufeinanderfolgend erhaltenen Lsgg. das Atomgewicht des Kobalts. — Darst. des Ausgangsmaterials: Kobaltchlorür wurde mit Bromwasser behandelt, dann mit Kalilauge Kobalthydroxyd, $Co_2(OH)_6$, gefällt, dieses mit W. vollständig bis zum Verschwinden der Chlorreaktion dekantiert und ausgewaschen, dann mit Ammoniak von verschiedener Konzentration digeriert (ca. $^3/_4$ Jahr) und jede ammoniakalische Lösung verdampft. Aus dem Verdampfungsrückstand wurden mittels Schwefelwasserstoff geringe Mengen von Kupfer entfernt, Kobalt mit Schwefelammonium gefällt, das Kobaltsulfid vom Eisen etc. durch Extrahieren mit 4- u. 7%iger Salzsäure gereinigt, mit Königswasser oxydiert u. verdampft. Dieser Verdampfungsrückstand wurde in W. aufgenommen, mit KOH neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert u. Kobalt vom Nickel mittels KCl u. $NaNO_2$ getrennt. Das Kobaltikaliumnitrit in Kobaltsulfid übergeführt, wurde nach weiterer Reinigung mittels HCl mit Königswasser oxydiert; der Schwefel, resp. die Schwefelsäure vollständig entfernt, durch Glühen gewonnenes Kobaltoxyduloxyd zu metallischem Kobalt reduziert, dieses durch HCl von der Kieselsäure gereinigt, das resultierende Kobaltchlorür in das Nitrat übergeführt und dieses durch Glühen in Kobaltoxyduloxyd verwandelt. — Zur Atomgewichtsbestimmung wurde das aus dem Kobaltoxyduloxyd durch Glühen in vollständig reinem, trockenem CO_2-Strom erhaltene Kobaltoxyd CoO gewogen, dieses dann in reinem, trockenem Wasserstoffstrom zu Metall reduziert u. aus der Gewichtsabnahme das Atomgewicht, bezogen auf Sauerstoff, berechnet. Aus den einzelnen Fraktionen ergaben sich als Atomgewicht: 59,53; 58,79; 58,92; 58,78; 58,72; 58,67; 58,38; 58,48; 58,30; 58,37; 58,60; 58,51; 58,65; 58,83; 58,79; 58,86; 58,52; 58,53; 58,65; 58,77; 58,78; 58,44; 58,53; 58,48. — Vernachlässigt man das bei geringerer Menge an Substanz gefundene Atomgewicht 59,53, so liegen die Werte zwischen 58,9 und 58,3. Eine solche Differeenz von 1,02% kann, da alle Fraktionen in genau derselben Weise behandelt wurden, nicht durch Analysenfehler hervorgerufen sein, und ergiebt sich hieraus, in Übereinstimmung mit den Verss. von G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT, daſs nach bekannten Methoden sorgfältig gereinigtes Kobalt nicht einheitlich ist. (ZAnorg. **2**. 220—34. 17/10. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Gerhard Krüss und **F. W. Schmidt**, *Atomgewichtsbestimmungen von Nickel.* Vff. hatten früher (**89**. II. 739) mitgeteilt, daſs gereinigtes Nickel in Teile mit niedrigerem und höherem Atomgewicht als $R^{II} = 58{,}6$ zerlegbar sei, konnten jedoch die Körper in nicht so reinem Zustande gewinnen, daſs genauere Äquivalentbestimmungen sich durchführen lieſsen. Die weitere Unters. des Nickels führte bis jetzt nicht dazu, ein neues Element in reinem Zustande zu isolieren; die Verss. zeigten jedoch, daſs die Homogenität eines Nickelmateriales auch dann noch nicht erwiesen ist, wenn man nach sorgfältiger Reinigung des Materials durch Reduktion von Oxyd zu Metall im Wasserstoffstrom für das Metall das übliche Atomgewicht $R^{II} = 58{,}6$ findet. — Nach WINKLER reagieren Kobalt- und Nickelmetalle, welche sich nicht in geschmolzenem, regulinischem Zustande befinden, alkalisch und verlieren diese Eigenschaft durch Einschmelzen auf einer Kalkunterlage. Nicht regulinische und zugleich nicht alkalisch reagierende Metalle erhält man nach WINKLER durch Sublimation der Chloride im Chlorstrom und Reduktion des Sublimates im Wasserstoffstrom. Die von Verff. verwendeten Metalle reagierten alkalisch; es konnte in denselben jedoch weder ein Alkalimettall, noch Calcium, Barium und Strontium nachgewiesen werden. Zur Feststellung der in W. etwas l., alkalisch reagierenden Verunreinigung wurde das Metall fast ein Jahr lang mit W. behandelt, der Auszug schlieſslich in reines Metallsulfat, dieses in Oxyd und dieses durch Reduktion in Metall übergeführt. Das Atomgewicht des letzteren ergab sich zu $R^{II} = 67{,}8$, woraus folgt, daſs der Hauptmasse des Nickels wahrscheinlich ein etwas unter 58,6—58,8 liegendes Atomgewicht zukommt. Bemerkt sei, daſs das Auskochen mit W. keine quantitative Trennung und nur eine höchst geringe Ausbeute bewirkt. — Sorgfältigst gereinigtes Nickelmetall mit Kohlenoxyd behandelt, giebt Nickeltetrakarbonyl, $Ni(CO)_4$ (LUDWIG MOND, C. LANGER, F. QUINCKE). Die fraktionierte Destillation des Nickels als Tetracarbonylverb. und die Atomgewichtsbestimmung der aus den einzelnen Destillaten (10) gewonnenen Metalle führten schlieſslich meistens zu einem Metall vom ungefähren Atomgewicht 58,1. Das im Rohre nach den 10 Kohlenoxyddestillationen zurückgebliebene Metall enthielt etwas Kobalt, etwas Kohle und etwas aufgenommene Kieselsäure. Von diesen Verunreinigungen befreit, ergab dieses metall. Nickel die Atomgewichtszahlen 60,34; 59,17; 64,00; 62,98, also $R^{II} > 58{,}6$. Hieraus ergiebt sich, wie aus den Auskochungen mit W., daſs gereinigtes Nickel mit dem Atomgewicht 58,6 in geringeren Mengen einen Körper mit beträchtlich höherem Atomgewicht enthält, und daſs das Atomgewicht des Nickels wahrscheinlich nicht gröſser als 58,1 ist. — SCHÜTZENBERGER (**92**. II. 107) fand als Werte für Nickel R^{II} = ca. 58,5 resp. 60,0. (Z. Anorg. **2**. 235—54. 17/10. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

Ernst Petersen, *Über Doppelhalogenverbindungen des Goldes.* Die Existenz der Verb. Au_2Cl_4 wurde von THOMSEN (**88**. 365) behauptet, von KRÜSS und SCHMIDT (**87**. 1485. **88**. 1257) bestritten. Beim Überleiten von Chlor über Gold ohne Wärmezufuhr zum Einleiten oder Erhalten der Rk. und Entfernung des überschüssigen Chlors mittels eines Luftstromes absorbierte ein Atom Gold fast genau zwei Atome Chlor. Um noch sicherer nachzuweisen, daſs die entstandene Verb. die Zus. Au_2Cl_4 besitzt, also eine Molekularverb. des Mono- und des Trichlorids von Gold ist, wurde der Körper bei 20° mit absol. A. behandelt. Dabei geht nur das Trichlorid in Lg., das Monochlorid zers. sich nur langsam in Trichlorid und Gold. Das Verhältnis des in Lsg. gegangenen Goldes zu dem Gold im Rückstande war 1 : 1, der Chlorgehalt des Rückstandes nahezu der Formel AuCl entsprechend. Das Ergebnis dieser Versuche, daſs die Verb. Au_2Cl_4, resp. $AuCl.AuCl_3$ existiert, wurde durch Bestimmung der Wärmetönung beim Auflösen der Substanz in verd. HCl bestätigt. Dieselbe beträgt 10293 cal., und daraus berechnet sich für die Bildungswärme des Körpers aus den Komponenten AuCl und $AuCl_3$ —3084 cal.

Bei Behandlung von Gold mit Brom auf analoge Weise wie mit Chlor wurden auf ein Atom Gold zwei Atome Brom absorbiert. Eine Trennung des $AuBr_3$ von dem AuBr gelang nicht, da $AuBr_3$ in A. wl. ist und sich AuBr in Berührung mit A. leicht zers. Die Wärmetönung des Körpers bewies aber, daſs weder ein Gemisch von Goldtribromid mit Gold, noch ein mechanisches Gemisch des Mono- und Tribromids, sondern eine Verb. beider vorlag. Die Bildungswärme der Verb. Au_2Cl_4 aus den Komponenten beträgt —3860 cal. (Jpr. [2] **46**. 328—35. Kopenhagen 7/10.) Bonz.

Alfonso Cossa, *Über eine neue Reihe von basischen Platinverbindungen.* Im Jahre 1890 (**90**. II. 645) zeigte Vf., daſs man Verbb. darstellen kann, welche sich von einer neuen ammoniakal. Platinbase (Platososemiamin) ableiten und nur ein Mol. Ammoniak enthalten. Es lassen sich nun Verbb. von Platinbasen des Pyridins und Äthylamins gewinnen, welche Homologe des neuen Isomeren des grünen Magnus'schen Salzes sind, und doch die Chloride des Platososemipyridins und Platososemiäthylamins enthalten. Theoretisch sind durch Substitution der Gruppen (NH_3) und $(NH_3)_4$ in der Verb. $2Pt(NH_3)Cl_2.Pt(NH_3)_4Cl_2$ durch Pyridin- und Äthylamingruppen folgende neun homologe Verbb. möglich und auch dargestellt. Ammoniak, Pyridin und Äthylamin werden in den Formeln für 1 Mol. mit a, p und ae bezeichnet. 1. Verb. $2Pt(a)Cl_2.Pt(a)_4Cl_2$ (schon in **90**. II. 645 beschrieben). — 2. *Platososemiaminchloridplatosodipyridinchlorid*, $2Pt(a)Cl_2.Pt(p)_4Cl_2$ (asymmetrische Tafeln mit ziemlich starkem Pleochroismus, grünlichgelb und orangegelb, fast unl. in k. W., ll. in sd. W.), erhalten als gelbes krystallin. Pulver (4 g) durch Mischen der wss. Lsg. von 3 g des Doppelchlorides von Platososemiamin und Kalium u. 2,33 g des Platosodipyridinchlorids nach der Gleichung:

$$2[Pt(a)Cl_2.KCl.H_2O] + Pt(p)_4Cl_2.3H_2O = 2Pt(a)Cl_2.Pt(p)_4Cl_2 + 2KCl + 4H_2O.$$

Für die obige Zus. spricht das Verhalten der Verb. gegen K_2PtCl_4, gegen Platosodiaminchlorid, gegen Ammoniak etc. — Durch Silbernitratüberschuſs scheidet sich aus der Lsg. von Platososemiaminchlorid und Platosodipyridinchlorid in der Kälte kaum zwei Drittel des Chlors aus. Dieses zeigt sich auch bei den übrigen Verbb. der Reihe u. macht für Platososemiaminchlorid etc. die Strukturformeln: Cl—Pt—NH_2Cl Cl—Pt—C_5H_5Cl; Cl—Pt—C_2H_7NCl wahrscheinlich. — 3. *Platososemiaminchlorid-platosodiäthylaminchlorid*, $2Pt(a)Cl_2.Pt(ae)_4Cl_2$ (trimetrische, wasserfreie Prismen von starkem Pleochroismus, gelb und orangerot, sll. in W.), erhalten aus h., konz. Lsg. des Doppelchlorides (2 Mol.) von Platososemiamin u. Kalium u. des Platosodiäthylaminchlorids (1 Mol.). — 4. *Platososemipyridinchloridplatosodiaminchlorid*, $2Pt(p)Cl_2.Pt(a)_4Cl_2$ (dünne rhomboedrische Blättchen, wl. in k. W.; l. in sd. W.), erhalten durch Zusatz einer äquivalenten Menge Pyridin zu Kaliumplatinchlorür (wss. Lsg.). Entfernen des Nd. von als Nebenprod. entstandenem Platososemidipyridinchlorid mittels Filtration u. Versetzen des das Semipyridinchlorid, $Pt(C_5H_5N)Cl_2$ u. K_2PtCl_4 etc., enthaltenden Filtrates mit einem Überschuſs des Chlorids der ersten Reihe'schen Base. Das Magnus'sche Salz scheidet sich hierbei aus, und in der Lsg. ist die Verb. $2Pt(p)Cl_2.Pt(a)_4Cl_2$ enthalten. — 5. *Platososemipyridinchloridplatosodipyridinchlorid*, $2Pt(p)Cl_2.Pt(p)_4Cl_2$ (blaſsgelbe, kleine, spitze, anisotrope Kryställchen), erhalten: a. aus Platososemipyridinchloridkaliumchlorid, — b. aus Platososemidipyridinchlorid durch Entziehen der Hälfte des Pyridins durch Erhitzen (100°, 8 Stdn.) mit verd. Salzsäure. — 6. *Platososemipyridinchloridplatosodiäthylaminchlorid*, $2Pt(p)Cl_2.Pt(ae)_4Cl_2$ (dunkelgelbe, äuſserst kleine Prismen, wl. in k. W., sll. in w. W.), erhalten durch Zusatz von Pyridin (1,9 g) zur sd. Lsg. von Kaliumplatinchlorür (10 g in 120 ccm W.) und Zugabe von überschüssigem Platosodiäthylamin (konz. Lsg.) zu dem Filtrat. Das Chlorplatinit des Platosodiäthylamins scheidet sich aus, das gesuchte Salz bleibt in Lsg. — 7. *Platososemiäthylaminchloridplatosodiaminchlorid*, $2Pt(ae)Cl_2.Pt(a)_4Cl_2$ (schiefe Prismen; ll. in W.), mittels Kaliumplatinchlorür, Äthylamin u. dem Chlorid

der ersten REISET'schen Base. — 8. *Platososemiäthylaminchloridplatosodipyridinchlorid*, $2Pt(ae)Cl_2.Pt(p)_4Cl_2$ (gelbe, rhombische Tafeln, wl. in k. W.), mittels Platosodipyridinchlorid und konz. Lsg. der 7. Verb. — 9. Die Verb. $2Pt(ae)Cl_2.Pt(ae)_4Cl_2$ war noch nicht krystallisiert zu erhalten. — Als Folgerungen ergiebt sich aus den Verss.: 1. Das Platin vereinigt sich auch mit einem einzigen Molekül einer Base zu Verbb., welche den monoammoniakal. Verbb. des Platins homolog sind. — 2. Die Chlorplatinate der Platosopyridin- und Äthylaminbasen zeigen, wie das Chlorplatinat des Platosodiamins die Eigentümlichkeit, sich durch eine intramolekulare Umlagerung in das Chlorplatinit der entsprechenden Platinbase zu verwandeln:

$$Pt(NH_3)_4Cl_2.PtCl_4 = Cl_2Pt(NH_3)_4Cl_2.PtCl_2;$$
$$Pt(p)_4Cl_2.PtCl_4 = Cl_2Pt(p)_4Cl_2.PtCl_2 \text{ etc.}$$

Diese Rk. nimmt dadurch den Charakter einer allgemeinen Rk. an. (ZAnorg. **2**. 182—94. 17/10. Turin. Chem. Lab.) WACHTER.

W. Spring und **M. Lucion**, *Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser.* Das durch Alkalilauge und Kupfersulfat gefällte blaue Hydrat $CuO.2H_2O$ wird, wie bekannt, nach verhältnismäfsig kurzer Zeit erst grün und dann schwarz, was durch Wasseraustritt zunächst unter Bildung der Körpers $CuO.H_2O$ geschieht. Vff. studierten nun die Geschwindigkeit der Entwässerung des Kupferhydroxyds bei Ggw. von reinem W. u. von 5%ig. Salzlsgg. (NaCl, KCl, KBr, KJ, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $MnSO_4$) bei 15°, 30° und 45°. Die Resultate waren folgende: In reinem W. findet die spontane vollständige Entwässerung des Kupferhydroxyds bei 15° in 9 Monaten, bei 30° in 86 Stdn., bei 45° in 38 Stdn. statt, und bei über 54° bildet sich das Hydroxyd überhaupt nicht mehr. — In einer Salzlsg. verschwindet das Mifsverhältnis zwischen der Entwässerungsgeschwindigkeit bei 15° und der bei 30 und 45°, indem die Ggw. eines Salzes im W. eine Wirkung hervorbringt, welche mit der einer Temperaturerhöhung vergleichbar ist. — Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt nicht Schritt für Schritt mit der allmählichen Erschöpfung des Wassergehaltes ab, sondern langsamer. Es kommt auch die katalytische Wirkung des bereits gebildeten Oxydes in Betracht, und ist die in jedem Augenblick gemessene Gröfse die Resultante zwischen dieser beschleunigenden und der hemmenden Wirkung, welche die Erschöpfung des Wassergehaltes verursacht. Die schon hierdurch unmöglich gemachte Feststellung der Beziehung zwischen dem Entwässerungsvermögen einer Salzlsg. und ihrem osmotischen Drucke (bei den von Vff. eingehaltenen Bedingungen) wird noch durch die Bildung von basischen Kupfersalzen kompliziert. — Die Chloride von einwertigen Metallen wirken fast gleich schnell, aber beinahe um die Hälfte langsamer, als die Chloride der zweiwertigen Metalle. Dasselbe wurde bei der Koagulation kolloidaler Substanzen beobachtet, u. verläuft demnach die Entwässerung des Kupferhydroxyds oder der basischen Salze ebenso wie die Koagulation der Kolloide. — Die Lsgg. der Sulfate (s. o.) führten zu derselben Geschwindigkeit. — Die bei den Unterss. erhaltenen basischen Salze, $Cu_2Cl_2.CuO.3H_2O$; $Cu_2Br_2.CuO.3H_2O$; $Cu_2J_2.CuO.3H_2O$, sind mit Kupferoxyd verbundene Kupferoxydulverbb., und zwar aus Kupferoxydverbb. ohne die Beihilfe einer reduzierenden Substanz entstanden. Es findet hierbei vorübergehende Bildung von Kaliumperoxyd z. B. nach der Gleichung:

$$3Cu(OH)_2 + 2KBr = Cu_2Br_2.Cu(OH)_2.H_2O + K_2O_2.H_2O$$

statt. Dieses zersetzt sich bei Berührung mit Kupferoxyd sofort:

$$K_2O_2.H_2O = 2KOH + O.$$

Kupferoxydoxydulchlorür, $Cu_2Cl_2.CuO.3H_2O$, entsteht auch synthetisch durch Vermischen von Kupferhydroxyd mit Kupferchloridlsg. und Entfernen des überschüssigen Kupferchlorids mittels Dialyse. — Verallgemeinert man obige Ergebnisse,

so läfst sich annehmen, dafs auch die verschiedenen anderen Hydrate durch Salzlsg. eine Zers. erleiden. Aus diesem Verhalten erklärt sich u. a., warum gewisse sedimentäre Schichten aus entwässerten Verbb. gebildet werden, während andere im Hydratzustand geblieben sind. Die roten Schichten (rote Sandsteine mit entwässertem Eisenoxyd, Schicht von Burnot) sind vielleicht dem Meerwasser oder dem W. von noch stärker salzhaltigen, inneren Seen ausgesetzt gewesen, während die gelben Schichten (Brauneisenerzgestein) als Süfswasserformationen zu betrachten wären. — In den höheren Partien der BOURNOT'schen Schicht fand man Meeresfossilien, während die Steinkohlenschicht Süfswasserpflanzen (Farren, Palmen) aufweist. — Der Steinsalzgehalt der Triasformation charakterisiert ihren Ursprung; der quaternäre gelbe Schlammboden ist dagegen als Süfswasserformation zu betrachten. (ZAnorg. 2. 195—220. 17/10. Liege. Chem. Inst.) WACHTER.

Organische Chemie.

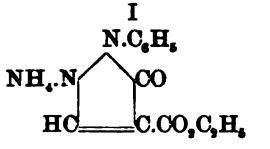
Charles L. Parsons, *Kaliumtetroxalat.* Das Salz ist leicht herzustellen und liefert mit Lackmus scharfen Farbenumschlag. Viele Handelsmarken sind nur ein Gemisch von Tetroxalat mit normalem Oxalat, weil man vor dem Umkrystallisieren häufig im Anfange den Zusatz von überschüssiger Oxalsäure unterläfst. Die Salze des Handels enthielten niemals überschüssige Oxalsäure. Am reinsten waren die Präparate von E. MERCK. — *Darstellung von K-Tetroxalat.* Man geht entweder von Handelspräparat oder von K_2CO_3 und Oxalsäure aus u. krystallisiert das Prod. nach vorgängigem, einstündigem Erhitzen mit Oxalsäurelsg. um. Das Salz kryst. beim Erkalten der Lsg. gut aus, wird mit W. durch Dekantieren ausgewaschen, aus reinem W. mehrmals umkrystallisiert, zwischen Filtrierpapier abgepreſst u. schliefslich über H_2SO_4 getrocknet. Das auf diese Weise bereitete Salz zeigte weder überschüssige Oxalsäure, noch verwitterte es oder zog W. an bei längerem Aufbewahren. 12-stdg. Stehenlassen über H_2SO_4 genügte in allen Fällen, es vollständig zu trocknen. Der Krystallwassergehalt des K-Tetroxalats erwies sich in keiner Beziehung als störend. — *Über die Wahl des Indikators beim Titrieren mit K-Tetroxalat.* Phenolphtalein, Lackmus und Corallin liefern scharfe Farbenumschläge; Phenolphtaleïn ist beim Titrieren von fixen Alkalien zu empfehlen. Lackmus (nach SUTTON bereitet) giebt scharfe Rk. mit NH_3. Als Neutralisationspunkt ist erst das bestimmte Auftreten der Blaufärbung anzusehen, die rotblauen Zwischentöne sind zu vernachlässigen. Corallin kann mit Lackmus hinsichtlich der Schärfe nicht konkurrieren. Kochenille und Dimethylorange sind zu verwerfen. (JACh. **6**. 375—80.) HEFELMANN.

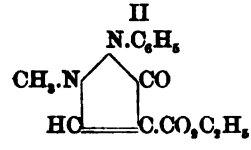
S Ruhemann und **R. S. Morrell**, *Dicarboxyglutaconsäure.* Durch die Einw. von NH_3 auf Benzyldicarboxyglutaconsäureäther hatten die Vff. (**91**. II. 847) Benzylmalonamid und Amidoäthylendicarbonäthyläther erhalten; die Formel der letzteren Verb. wurde seither durch mkr. Unters. der Lsg. in Bzl. bestätigt. Durch mehrmonatliche Einw. von NH_3 auf Dicarboxyglutaconsäureäthyläther wurde neben dem Ä. der Amidoäthylendicarbonsäure auch die Monoamidoverb., $CH(NH_2):C(CO.NH_2).CO_2C_2H_5$, erhalten; dieselbe bildet farblose Tafeln vom F. 169—170°. Die andere Äthoxygruppe durch eine Amidogruppe zu ersetzen, gelang nicht; beim Erhitzen des Diäthyläthers mit konz. NH_3 auf 100° entstand Formylamid und *Dimalonamid* $CH_2(CO.NH_2)_2$, F. 169—170°. Eine ähnliche Rk. erfolgt auch beim Erhitzen des Diäthyläthers mit Barytwasser; es wird dabei Ameisensäure und Malonsäure erhalten.

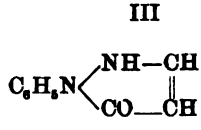
Um auch die Einw. anderer Basen zu untersuchen, wurde Dicarboxyglutaconsäureäthyläther mit *Phenylhydrazin* erhitzt. Es entsteht dabei, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$CH(CO_2C_2H_5)_2.CH:C(CO_2C_2H_5)_2 + C_6H_5NH.NH_2 =$$
$$C_6H_5.NH.NH.CH:C(CO_2C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$$

zunächst Malonsäureäther und Phenylhydraziläthylendicarbonsäureäther, welcher W. abspaltet und Phenylpyrazolonmonocarbonsäureäthyläther, resp. deren Ammonsalz, Formel I, liefert. Ähnlich verläuft die Einw. von Phenylhydrazin auf Benzyldicarboxyglutaconsäureäthyläther; es entstehen *Benzylmalonsäureäther*, $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, K_{20}. 187°, und das *Ammoniumsalz des Phenylpyrazolonmonocarbonsäureäthyläthers*. Als Nebenprodukt bildet sich durch Einw. von Phenylhydrazin auf Benzylmalonsäureäther das *Azimid der Benzylmalonsäure*, $C_6H_5.CH_2.CH(CO.NH.NH.C_6H_5)_2$, F. 258°. Der aus dem Ammoniumsalz dargestellte Phenylpyrazolonmonocarbonsäureäther, F. 116°, hat saure Eigenschaften und bildet ein beständiges Silbersalz,







welches durch Behandlung mit Jodmethyl in *Phenylmethylpyrazolonmonocarbonsäureäthyläther* (II), F. 71—72°, übergeht. Die *Phenylpyrazolonmonocarbonsäure* ist sehr beständig und zers. sich erst bei 91—92° unter Abspaltung von CO_2; auch die wss., kochende Lsg. giebt CO_2 ab und bildet dabei *Phenylpyrazolon* (III), F. 118°, farblose Prismen, ll. in Mineralsäuren und Alkalien. (JCh. **61**. 791—800. Oktober. Cambridge.) BODLÄNDER.

Charles L. Parsons, *Kaliumditartrat*. Das von H. BORNTRÄGER, H. HEIDENHAIN und jüngst von A. BORNTRÄGER (**92**. I. 409) empfohlene Kaliumditartrat muſs man, um es rein zu erhalten, dreimal unter Zusatz von HCl umkrystallisieren. Vf. fand es als brauchbar zu Urtiterprüfungen, möchte aber Kaliumtetroxalat dennoch bevorzugen, da letzteres leichter rein darzustellen ist und mit Lackmus schärfere Umschläge giebt u. endlich leichter frei von überschüssiger Säure erhalten wird. (JACh. **6**. 380—81.) HEFELMANN.

A. Béhal und **E. Choay**, *Über einige Derivate des Chlorals*. (An. [6.] **27**. 319 bis 340. — C. **92**. I. 853.) ARENDT.

W. Marckwald und **Al. Ellinger**, *Notiz über den Glykolaldehyd*. Man erhält ihn durch Spaltung von Glykolacetal mit sehr verd. Säuren, konz. Säuren wirken bekanntlich zerstörend. (B. **25**. 2984—85. 24/10. [1/10.] Berlin.) WAGNER.

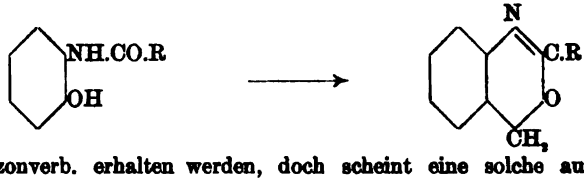
S. Gabriel und **W. Michels**, *Zur Kenntnis des Triamidopropans*. Die Verb. selbst wurde nicht erhalten, wohl aber das *Triphtalimidopropan*, $[C_6H_4O_2:N.CH_2]_3:CH.[N:C_6H_4O_2]$, Nadeln, F. 226—227°. Es entstand aus Phtalimidkalium und β-Chlortrimethylendiphtalimid, $[C_6H_4O_2:N.CH_2]_2.CHCl$, dessen Chlorhydrat, $C_{19}H_{11}N_2Cl_3$, Blättchen aus A., F. 216° unter Zers., Pikrat, $C_{15}H_{15}N_5O_{14}Cl$, Täfelchen, F. 214° unter Zersetzung, das seinerseits aus β-Oxytrimethylendiphtalimid durch PCl_5 erhalten wird. Eine Zerlegung der Triphtalimidoverb. durch HCl erfolgt zwar, aber neben Phtalsäure entsteht Salmiak und anscheinend etwas einer Pyridinbase. (B. **25**. 3056 bis 3058. 24/10. [8/10.] Berlin. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Blank, *Über Derivate des Trimethylenchlorobromids*. I. Abkömmlinge des γ-Chlorbutyronitrils: 1. *γ-Thiodibutyramid*, $S(CH_2CH_2.CH_2CONH_2)_2$, Nädelchen aus A., F. 152°; *γ-Sulfondibuttersäure*, $SO_2(CH_2.CH_2.CH_2.COOH)_2$, Blätter aus h. Salzsäuren. 2. *γ-Cyanpropylmalonsäurediäthylester*, $CN(CH_2)_3.CH(COOC_2H_5)_2$, fl., K. 290 bis 295°. 3. *γ-Anilidobutyronitril*, $C_{10}H_{12}N_2.H_2PtCl_6$, Nadeln aus h. W., F. 191° u.

Zers. 4. *γ-Piperidylbutyronitril*, $C_8H_{14}N.(CH_2)_3.CN$, Öl, K. 241—245°; $(C_9H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6$, F. 171—172°; Pikrat, $C_{15}H_{19}N_5O_7$, F. 113—115°; *γ-Piperidylbuttersäurechlorhydrat*, $C_9H_{17}NO_2.HCl$, Nädelchen aus A., *γ-Piperidylbuttersäurepikrat*, $C_{15}H_{20}N_4O_9$, Nadeln aus A., F. 158°; *δ-Piperidylbutylamin*, $C_5H_{10}N_4(CH_2)_4NH_2$, K_{744}. 225°; $(C_9H_{20}N_2)_2H_2PtCl_6$, Nadeln aus A., F. 215° unter Zers. 5. Aus γ-Phenoxybutyronitril entsteht durch alkoh. Schwefelammon das *γ-Phenoxybutyrothiamid*, $C_6H_5.O.(CH_2)_3.CS.NH_2$, Nadeln aus W., und das Thiosulfat des *Phenoxybutyramidins*, $[C_6H_5O.(CH_2)_3.C(NH)NH_2]_2.H_2S_2O_3$, Nadeln aus h. W., F. 176° unter Zers. 6. *δ-Brombutylaminpikrat*, $B(CH_2)_4NH_2.C_6H_3N_3O_7$, aus δ-Phenoxybutylamin durch BrH. II. Bildung von ε-Bromamylamin aus Trimethylenchlorobromid. Nacheinander wurde dargestellt *Trimethylenglykoldi-p-tolyläther*, $C_7H_7O.CH_2.CH_2.CH_2.OC_7H_7$, Nadeln aus A., F. 94°, *γ-Chlorpropyl-p-tolyläther*, $Cl.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_7H_7$, K_{754}. 252—260°; *γ-p-Kresoxypropylmalonsäure*, $C_7H_7O.(CH_2)_3.OH(COOH)_2$, F. 116—119°; *δ-p-Kresoxyvaleriansäure*, $C_7H_7O.(CH_2)_3.COOH$, F. 96°; *δ-p-Kresoxyvaleramid*, $C_7H_7O.(CH_2)_3.CONH_2$, Nadeln aus verd. A., F. 152°; *ε-p-Kresoxyamylamin*, Öl, $[C_7H_7O.(CH_2)_5:NH_2]_2H_2PtCl_6$, mkr. Nädelchen, F. 202° unter Zers.; *ε-Bromamylamin*, Öl, Pikrat, $C_{11}H_{15}N_4O_7Br$, Nadeln, F. 108—110°. (B. **25**. 3040—47. 24/10. [8/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

S. Landau, *Zur Kenntnis des Mesitylens*. In bekannter Weise hat Vf. mit Hilfe des Phtalimidkaliums u. ω-Mesitylbromid das ω-Mesitylamin dargestellt. Beschrieben sind: *Mesitylphtalimid*, $C_{17}H_{15}NO_2$, Nadeln aus Eg., F. 157°; *ω-Mesitylphtalaminsäure*, $C_{17}H_{17}NO_3$, Nadeln aus verd. A. oder Bzl, F. 152°; ω-Mesitylamin, $C_9H_{13}N$, K_{754}. 217—218°, fl.; $C_9H_{13}N.HCl$, Prismen, F. 244°; $C_9H_{13}N.HNO_3$, Nadeln; Pikrat, $C_{15}H_{16}N_4O_7$, gelbe, rhombische Krystalle, F. 255° unter Zers.; $(C_9H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, goldgelbe, sechsseitige Blätter, F. 204°; *ω-Mesitylacetamid*, $C_{11}H_{15}NO$, Nadeln aus verd. Eg. u. A., F. 78°; *ω-Mesitylbenzamid*, $C_{16}H_{17}N_2O$, Blättchen aus h. A., F. 181°; *ω-Mesitylthioharnstoff*, $C_{10}H_{14}N_2S$, Nadeln aus W., F. 135°; *Di-ω-mesitylharnstoff*, $C_{19}H_{24}N_2S$, Nadeln aus h. A, F. 165°; *Allylmesitylthioharnstoff*, $C_{13}H_{18}N_2S$, Nadeln aus A., F. 91°; *Dinitromesitylacetamid*, $C_{11}H_{13}N_3O_5$, gelbliche Prismen aus h. A., F. 162°; *Dinitromesitylamin*, fl., $C_9H_{11}N_3O_4.HCl$, Blättchen, F. 245° unter Zers., Pikrat, $C_{15}H_{14}N_6O_{11}$, gelbe Prismen aus h. W., F. 220° unter Zers., $(C_9H_{11}N_3O_4)_2H_2PtCl_6$, goldgelbe Blättchen aus h. W. Aus ω_2-Dibrom- und ω_2-Dichlormesitylen wurde erhalten: *ω_2-Diphtalimidomesitylen*, $C_{25}H_{18}N_2O_4$, bräunliche Nadeln aus Eg., F. 244°; *Mesitylendiphtalaminsäure*, Prismen, F. 187°, $C_{25}H_{20}N_2O_6Ag_2$; *ω_2-Diamidomesitylen*, Öl, K. 268°; Pikrat, $C_{21}H_{20}N_8O_{14}$, hellgelbe Nädelchen; $C_9H_{14}N_2.H_2PtCl_6$, gelbe Blättchen; Diacetat, $C_{13}H_{18}N_2O_2$, Nadeln aus Chlf., F. 168°. (B. **25**. 3011—18. 24/10. [8/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Paal und **A. Bodewig**, *Zur Kenntnis des o-Nitrobenzylalkohols*. Die Umsetzung von o-Nitrobenzylchlorid mit Natriumacetat und -benzoat verläuft sehr glatt in wss. Lsg. *o-Nitrobenzylacetat*, $C_9H_9NO_4$, Nadeln aus Ä., F. 35—36°; *o-Nitrobenzylbenzoat*, $C_{14}H_{11}NO_4$, Nadeln aus verd. A., F. 94°. Durch Verseifen des Acetats mit verd. H_2SO_4 oder besser des Benzoats mit alkoh. KHO erhält man den Nitrobenzylalkohol. Durch Reduktion der Ester mit Zn-Staub und HCl in alkoh. Lsg. erhält man die Amidoester, die aber wenig beständig sind und leicht schon bei der Darst. zum Amidobenzylalkohol verseift werden. Aus den Amidoestern konnte nach:

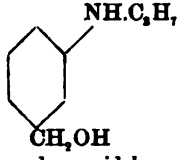


keine Cumazonverb. erhalten werden, doch scheint eine solche aus o-Nitrobenzylformiat zu entstehen. (B. **25**. 2961—66. 24/10. [1/10.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

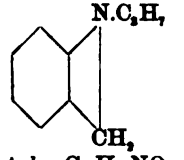
C. Paal und **E. Laudenheimer**, *Über Derivate des o-Amidobenzylalkohols.* Aldehyde wirken im allgemeinen glatt ein, von Ketonen nur das Acëton, die meisten anderen, auch Methyläthylketon und Diäthylketon, wirken überhaupt nicht. *o-Amidobenzylalkohol* hat K. 270—280°, K_{5-10}. 160°, $C_7H_9NO.HCl$, Tafeln, F. 108°; $(C_7H_9NO)_2.H_2SO_4$, F. 114°; Methyl- und Äthyljodid wirken träge auf den o-Amidobenzylalkohol. *Äthyliden-o-amidobenzylalkohol*, $CH_3.CH:N.C_6H_4.CH_2OH$, Öl, K_5. 135—137°; *Trichloräthyliden-o-amidobenzylalkohol*, $CH_3.CH:N.C_6H_4.CH_2OH$, Blättchen aus verd. A., F. 92°; *Allyliden-bis-o-amidobenzylalkohol*, $CH_2:CH.CH(NH.C_6H_4.CH_2OH)_2$, amorphes Pulver; *Benzyliden-o-amidobenzylalkohol*, $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_2OH$, Blättchen aus verd. A., F. 115°; *m-Nitrobenzyliden-o-amidobenzylalkohol*, $NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_2OH$, gelbe Nadeln, F. 93°; *o-Oxybenzyliden-o-amidobenzylalkohol*, $OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_2OH$, hellgelbe Nadeln, F. 117°; *p-Oxybenzyliden-o-amidobenzylalkohol*, $C_{14}H_{13}NO_2$, gelbliche Nadeln aus Benzolligroin, F. 137°; *Vanilliden-(p-Oxy-m-methoxybenzyliden)-o-amidobenzylalkohol*, $CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.C_6H_4.CH_2OH$, Nadeln, F. 119°; *Methylen-m-p-dioxybenzyliden (Piperoniden-o-amidobenzylalkohol)*, $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3.CH:N.C_6H_4.CH_2OH$, Nadeln aus Lg., F. 78°; *p-Isopropylbenzyliden-o-amidobenzylalkohol*, $C_7H_7.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_2OH$, Blätter aus verd. A., F. 103°; *Isopropylen-o-amidobenzylalkohol*, $(CH_3)_2.C:N.C_6H_4.CH_2OH$, Tafeln aus verd. A., F. 120°. (B. **25**. 2967—73. 24/10. [1/19.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Paal und **E. Laudenheimer**, *Synthese des 2-Dimethyldihydrindols.* Durch Reduktion von Isopropylen-o-amidobenzylalkohol in alkoh. Lsg. durch Na entsteht glatt *Isopropyl-o-amidobenzylalkohol*, $C_3H_7.NH.C_6H_4.CH_2OH$, der beim Destillieren W. abspaltet und die sekundäre Base $C_{10}H_{13}N$ bildet. Aus Formel I kann Ringschließung zu tertiärem i-Propyl-o-benzylenimid (II), zu Tetrahydrochinaldin, das andere Eigenschaften hat, u. zu *2-Dimethylhydrindol* (III) erfolgen, es liegt also letztere Verb. vor.

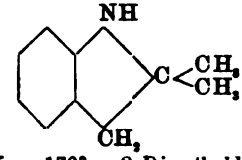
I



II

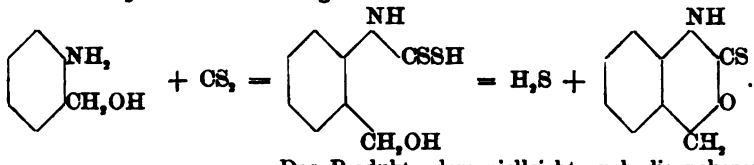


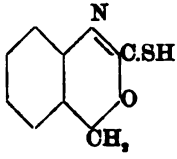
III



Isopropyl-o-amidobenzylalkohol, $C_{10}H_{15}NO$, K_{45}. 170°; *2-Dimethyldihydrindol*, $C_{10}H_{13}N$, K. 210°; $C_{10}H_{13}N.HCl$, Nadeln, F. 150° unter Zers.; $(C_{10}H_{10}N)_2H_2PtCl_6$, orangerote Täfelchen, F. 200°. (B. **25**. 2974—78. 24/10. [1/10.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Paal und **E. Laudenheimer**, *Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylalkohol.* Es erfolgt Einw. nach:





Das Produkt, dem vielleicht auch die nebenstehende tautomere Formel zukommt, wird wegen der Beziehung zu WIDMAN's Cumazonsäuren als *Thiocumazon* bezeichnet.

Thiocumazon, C_9H_7NSO, Nadeln aus stark verd. A., F. 142° unter Zers.; C_9H_6NSOK, zerfließliche Blättchen. (B. **25**. 2978—80. 24/10. [1/10.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Hugo Cassirer, *Zur Kenntnis des o-Cyan- und o-Nitrobenzylchlorids.* o-Cyanbenzylchlorid giebt mit Natriumphenolat *ω-Phenoxy-o-tolunitril*, $CN.C_6H_4.CH_2.O.C_6H_5$, Nadeln aus Lg., F. 63—65°, dessen Cyangruppe durch Na und A. abgespalten wird. Durch Schwefelammon erhält man *ω-Phenoxy-o-toluylthiamid*, $NH_2.CS.C_6H_4.CH_2.OC_6H_5$, hellgelbe Blättchen aus verd. A., F. 84°. Analog entsteht *ω-Äthoxy-o-tolunitril*, $CN.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_5$, Öl, K. 242°, und *ω-Äthoxy-o-toluylthiamid*, $NH_2.CS.C_6H_4.CH_2.O.C_2H_5$, F. 84°. Alle diese Verbb. konnten nicht zu Amidoverbb. reduziert werden. Konzentrierte H_2SO_4 verwandelt das Äthoxytolunitril in Pseudophtalimid. 2. o-Cyanbenzylchlorid liefert mit HCl Salmiak und Phtalimid, wahrscheinlich unter vorgängiger Bildung von Pseudophtalimidin. 3. Mit $AlCl_3$ und Bzl. bildet das o-Cyanbenzylchlorid das *o-Cyandiphenylmethan*, $CN.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$, F. 19°, K. 313 bis 314°, es liefert mit wss. HCl o-Benzylbenzoësäure, mit HCl in Essigsäure *o-Benzylbenzamid*, $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CONH_2$, Blätter oder Nadeln aus verd. A., F. 163°, mit HNO_3 das *Mononitro-o-cyandiphenylmethan*, $C_{13}H_{10}CN(NO_2)$, F. 110°, und mit konz. H_2SO_4 Anthranol und Anthrachinon. Na und A. führt über in *o-Benzylbenzylamin*, $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$; $C_{14}H_{15}NHCl$, Nadeln, $(C_{14}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, Nadeln aus A., Blättchen aus A., F. 197° unter Zers. und alkoh. Schwefelammonium in *o-Benzylbenzothiamid*, $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO.NH_2$, F. 153°. 4. Analog entsteht aus Toluol *o-Cyanphenyltolylmethan*, $CN.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_3$, Öl. K_{750}. 324—326°, K_{20}. 296°, das durch Salzsäure und Essigsäure in das Amid der *Phenyltolylmethan-o-carbonsäure*, $NH_2.CO.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_3$, Blättchen aus Bzl., F. 123°, übergeht. 5. Natriumcyanessigester und o-Cyanbenzylchlorid vereinigen sich zu *di-o-cyanbenzylcyanessigsaurem Äthyl*, $(CN.C_6H_4.CH_2)_2 : C(CN).COOC_2H_5$, F. 122—123°, daraus *Di-o-cyanbenzylcyanessigsäure*, $(CN.C_6H_4.CH_2)_2 : C(CN)COOH$, F. 160° unter Zers., und hieraus *Di-o-cyanbenzylacetonitril*, $(CN.C_6H_4.CH_2)_2 : CHCN$, Nadeln aus h. A., F. 130°. Analog entsteht aus Benzylchlorid und Natriumcyanessigester und die *Dibenzylcyanessigsäure*, $(C_6H_4.CH_2)_2 : C(CN).COOH$, körnige Krystalle aus Eg. oder A., F. 188 bis 189° unter Zers.

Aus o-Nitrobenzylchlorid und Rhodankalium wurde *o-Nitrobenzylrhodanid*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.SCN$, rhombische Krystalle aus verd. A., F. 75°, dargestellt, das in alkoh. Lg. mit Schwefelammonium reduziert *o-Nitrobenzyldisulfid*, $(NO_2C_6H_4.CH_2)_2S_2$, F. 112—213° liefert. Zinn- u. Salzsäure reduzieren das Rhodanid zu *ω-Rhodan-o-toluidin*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.SCN$, adeln aus h. W., F. 137—138°; $(C_8H_8N_2S)_2.H_2PtCl_6$, Blättchen aus A., F. 215—217° u. Zers. (B. **25**. 3018—30. 24/10. [8/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.)
WAGNER.

Lothar Meyer jun., *Über die Zerlegung der Phenyldibrompropionsäure in ihre optisch-aktiven Modifikationen.* (Vgl. ERLENMEYER **22**. II. 651.) Die Zerlegung geschah mittels der Strychninsalze, von denen das der linksdrehenden Säure besser krystallisiert. *Links-Phenyldibrompropionsäure*, $C_9H_8Br_2O_2$, zeigt die Eigenschaften der inaktiven Säure, $[\alpha]_D$ —13,1; *Rechts-Phenyldibrompropionsäure*, $C_9H_8O_2Br_2$, F. 20° unter dem der inaktiven Säure, $[\alpha]_D$ + 14,0. *Strychninsalz der Links-Phenyldibrompropionsäure*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, $C_9H_8Br_2O_2$, kl. in W. (B. **25**. 3121—23. 24/10. [12/10.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.)
WAGNER.

A. Delisle und **Aug. Schwalm.** *Zur Kenntnis organischer Schwefelverbindungen.* Aus Natriummerkaptiden und Halogenfettsäuren wurden dargestellt: *β-Thio-p-tolylpropionsäure*, $CH_3(S.C_6H_4.CH_3).CH_2.COOH$, Blättchen aus h. PAe., F. 70—71°; $C_{10}H_{11}SO_2Ag$, Nadeln aus h. W.; $(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ca + 3H_2O$, Nadeln, $(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ba + 2H_2O$, Blättchen; *α-Oxy-β-thiotolylisobuttersäure*, $(C_6H_4CH_3)S.CH_2.COH(CH_3).COOH$, Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 101—102°; $(C_{11}H_{13}SO_2)_2Ca$, Nädelchen; $C_{11}H_{13}O_2SAg$, Nd.; $(C_{11}H_{13}SO_2)_2Ba$, Blättchen; *Phenylsulfacetessigester, (Thiophenylacetessigester)*, $CH_3.CO.CH(C_6H_5.S)COOC_2H_5$, Öl; *m-Phenetolsulfacetessigester*, CH_3.

$CO.CH(S.C_6H_4.OC_2H_5)COO.C_2H_5$, Öl; *β-Thiotolyllävulinsäure*, $CH_3.CO.CH(S.C_6H_4.CH_3).CH_2.CH_2.COOH$, F. 103—104°; $(C_{12}H_{13}O_3S)_2Ba$, Nadeln. (B. **25**. 2980—84. 24/10. [1/10.] Karlsruhe. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Carl Wolff, *Zur Kenntnis der Chinazoline.* I. In ähnlicher Weise wie GABRIEL und JANSEN hat Verfasser aus Säurederivaten des o-Nitrobenzylamins Chinazolinderivate dargestellt und beschreibt zunächst einige Abänderungen in der Darstellung des *o-Nitrobenzylamins*. II. Während o-Amidobenzylamid bei der Dest. Phenylchinazolin liefert, entsteht bei bloßem Erhitzen das *Dihydro-β-phenylchinazolin*, $C_{14}H_{12}N_2$, Tafeln aus Bzl.; $C_{14}H_{12}N_2.H_2CrO_4$; Pikrat, hellgelbe Nadeln, F. 161—162°; $(C_{14}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$, F. 210° u. Zers.; *β-Phenyltetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{14}N_2$, F. 99—101°, Säuren spalten in o-Benzylendiamin und Benzaldehyd. III. β-Tolylchinazoline konnten nicht dargestellt werden, weil o-Nitrobenzyl-p-toluylamid nicht reduzierbar war, und o-Amidobenzyl-o-toluylamid erst bei sehr hoher Temperatur, u. zwar völlig, zerfällt. *o-Nitrobenzyl-o-toluylamid*, $C_{15}H_{14}N_2O_3$, Nadeln aus A., F. 134—135°; *o-Amidobenzyl-o-toluylamid*, $C_{15}H_{16}N_2O$, Nadeln aus sd. Bzl., F. 114—116°, $C_{15}H_{16}N_2O.HCl$, Nadeln, F. 211—214° u. Zers.; *o-Nitrobenzyl-p-toluylamid*, $C_{15}H_{14}N_2O_3$, F. 140—142°. IV. Äthylchinazoline: *o-Nitrobenzylpropionamid*, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, Tafeln aus Essigester durch Lg., F. 61—62°; *o-Amidobenzylpropionamid*, F. 68—70°; $C_{10}H_{14}N_2O.HCl$; *β-Äthyldihydrochinazolin*, $C_{10}H_{12}N_2$, F. 99—102°; $(C_{10}H_{12}N_2)_2H_2CrO_4$; *β-Äthyltetrahydrochinazolin*, $C_{10}H_{14}N_2$, F. 86—88°; *o-Nitrobenzyläthylamin*, Öl, $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$, F. 184—186°; *o-Nitrobenzyläthylformamid*, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, F. 65—67°; *γ-Äthyldihydrochinazolin*, Öl; Pikrat, $C_{16}H_{15}N_5O_7$, F. 170—172°; $(C_{10}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$, F. 199—202° u. Zers. — JANSEN hat beobachtet, daß *Di-o-nitrodibenzylmethylamin* mit HNO_2 eine Verb. giebt, die die LIEBERMANN'sche Rk. zeigt. Sie besteht aus dem mit etwas salpetrigsaurem Salz verunreinigten Nitrat der Base. (B. **25**. 3030—40. 24/10. [8/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

M. Jaffé, *Über Di- und Tribenzamid.* Neben Benzamid entsteht bei dessen Darst. aus Benzoylchlorid und Ammoniumcarbonat regelmäßig *Di-* und besonders *Tribenzamid*, und zwar bis zu 5%. Vf. erklärt die Bildung durch folgende Formeln:

I. $C_6H_5.CONH_2 + C_6H_5COCl = C_6H_5CN + C_6H_5.COOH + HCl$,
II. $C_6H_5CN + C_6H_5.COOH = (C_6H_5CO)_2NH$,
III. $(C_6H_5CO)_2NH + C_6H_5.COOH = (C_6H_5O)_2O + C_6H_5.CONH_2$,
IV. $(C_6H_5CO)_2O + C_6H_5CN = (C_6H_5CO)_3N$.

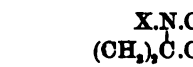
(B. **25**. 3120—21. 24/10. [11/10.] Berlin. KÜHN's Labor.) WAGNER.

A. Tigerstedt, *Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Anilide, Toluide und Naphtalide der α-Brompropion-, normal- und -isobuttersäure.* ABENIUS und WIDMANN (**88**. 1482) hatten nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.CO.CH_2Cl \\ Cl.CH_2.CO.NHC_6H_5 \end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix} C_6H_5N.CO.CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2.CO.NC_6H_5 \end{matrix} + 2KCl + H_2O$$

α-γ-Diacipiperazine erhalten, welche mit den aus den betr. Glycinen durch Wasserabspaltung erhaltenen Diacipiperazinen identisch waren. Manche Glycine ergaben jedoch keine derartigen Piperazine und wurden letztere fehlenden Glieder der Reihe nach obiger Rk. gewonnen. Daß bei den Abkömmlingen der Isobuttersäure der Reaktionsverlauf infolge der der Ringschließung entgegenwirkenden Kollision der Methylgruppen ein anderer sein würde, war nach der BISCHOFF'schen „dynamischen Hypothese" vorauszusehen. Die Einw. des alkoh. Kalis auf die gebromten Säureanilide etc. geschah durch Vereinigung der alkoh. Lagg. gleicher Moleküle und Erwärmen (100°), falls neutrale Rk. nicht freiwillig eintrat. — Resultate: CVI. *Derivate des α-Brompropionyls*, $XNH.CO.CHBr.CH_3$. — 1. Anilid, $C_9H_{10}NOBr$ (F. 99°,

farbl. Stäbchen aus Ä., l. in Chlf., Ä., A., Bzl.), giebt mit alkoh. Kali zwei geometrisch isomere *Diphenyl-α-γ-diaci-β-δ-dimethylpiperazine*: *α. Paramodifikation* (F. 183,5°), *β. Antimodifikation* (F. 172—173°) und α-Äthoxypropionsäureanilid (F. 62 bis 63°). — 2. Orthotoluid, $C_{10}H_{12}NOBr$ (F. 131°, feine Nadeln, l. in A., Bzl.), giebt mit alkohol. Kali zwei *Di-o-tolyl-α-γ-diaci-β-δ-dimethylpiperazine*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$: *α. Paramodifikation* (F. 183—184°, glzd. Blättchen, l. in A., Chlf.). — *β. Antimodifikation* (F. 155—162°, kleine Wärzchen, leichter l. als die Paramodifikation). — 3. Paratoluid, $C_{10}H_{12}NOBr$ (F. 125°, glzd. Blättchen aus Chlf.; ll. in Chlf., A.), giebt mit alkoh. KOH zwei geometrisch isomere *p-Ditolyl-α-γ-diaci-β-δ-dimethylpiperazine*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (identisch mit den von Goldblatt erhaltenen Verbb., **92**. II. 468): *α. Paramodifikation* (F. 248°, Nadeln aus Bzl.; ll. in Chlf.). — *β. Antimodifikation* (F. 191—202°, Prismen, löslicher als die vor. Verb.). — 4. α-Naphtalid, $C_{13}H_{12}NOBr$ (F. 158°, Nädelchen aus Chlf.), liefert mit alkoh. KOH in einer Modifikation: *α-Dinaphtyl-α-γ-diaci-β-δ-dimethylpiperazin*, $C_{26}H_{22}N_2O_2$ (F. 220—224°, schiefwinkelige Tafeln aus h. Eg. und W.). — 5. β-Naphtalid, $C_{13}H_{12}NOBr$ (F. 174°, perlmutterglzd. Nadeln aus A.), liefert mit alkoh. KOH in einer Modifikation *β-Dinaphtyl-α-γ-diaci-β-δ-dimethylpiperazin*, $C_{26}H_{22}N_2O_2$ (F. 268—270°, Nädelchen aus Chlf.). — CVII. *Derivate des α-Bromnormalbutyryls*, $XNH.CO.CHBr.CH_2.CH_3$. — 1. Anilid, $C_{10}H_{12}NOBr$ (F. 98°, Nadeln aus Chlf.), giebt mit alkoh. Kali nur ein *Diacipiperazin* (F. 268°, identisch mit der von O. Nastvogel erhaltenen Verb.; siehe auch Bischoff und Mintz, **92**. II. 469). — 2. Orthotoluid, $C_{11}H_{14}NOBr$ (F. 109°, Nadeln aus h. Lg.), liefert mit alkoh. KOH zwei geometrisch isomere *Di-o-tolyl-α-γ-diaci-β-δ-diäthylpiperazine*, $C_{22}H_{26}N_2O_2$: *α. Paramodifikation* (F. 218°, kleine, rechtwinkelige Prismen aus Chlf. mittels Ä.). — *β. Antimodifikation* (F. 178—180°, feine Stäbchen aus Chlf. mittels Lg.; meist leichter l. als die vorige Verb.). — 3. *Paratoluid*, $C_{11}H_{14}NOBr$ (F. 92,5°, Prismen aus A.), giebt mit alkoh. KOH zwei geometrisch isomere mit den von Piechowski (**92**. II. 469) erhaltenen Verbindungen identische *Diacipiperazine*, $C_{22}H_{26}N_2O_2$: *α. Paramodifikation* (F. 254—256°, Prismen aus A.). — *β. Antimodifikation* (F. 207—217°, durchsichtige Prismen aus A., Ä.; leichter l. als die isomere Verb.). — 4. α-Naphtalid, $C_{14}H_{14}NOBr$ (F. 151°, durchsichtige Nadeln aus A.), liefert mit alkoh. Kali nur ein *Diacipiperazin*, $C_{28}H_{30}N_2O_2$ (F. 287—289°, farbl., krystallin. Masse; swl. in A., Ä., Chlf.; unl. in Lg., W.). — 5. β-Naphtalid, $C_{14}H_{14}NOBr$ (F. 134°, Nädelchen aus Ätheralkohol), liefert mit alkoh. Kali zwei *Piperazine*, $C_{28}H_{30}N_2O_2$: *α. Paramodifikation* (F. 304—306°, Nadeln aus h. Bzl.). *β. Antimodifikation* (F. 246 bis 247°, mikr. Stäbchen aus A.; ll. in Chlf.). — CVIII. *Derivate des α-Bromisobutyryls*, $XNH.CO.CBr(CH_3)_2$. 1. Anilid (F. 80—82,5°; **91**. I. 962) giebt mit alkoh. Kali kein Piperazin, sondern u. a. *α-Oxyisobuttersäureanilid*, $C_6H_5NH.CO.COH(CH_3)_2$ (F. 132—133°, rechtwinkelige Stäbchen, ll. in A. etc.). — 2. Orthotoluid, $C_{11}H_{14}NOBr$ (F. 63°, gröfsere Spiefse aus Chlf.), giebt kein Piperazin, und es resultiert mit alkoh. Kali neben *Isobuttersäuretoluid* (?) (F. 115—116°, Nadeln aus Chlf. mittels Lg.) *α-Äthoxyisobuttersäure-o-toluid*, $C_{12}H_{19}NO_2$ (F. 57°, Spiefse, l. in Bzl.). — 3. Paratoluid, $C_{11}H_{14}NOBr$ (F. 90°, Prismen aus A.), giebt mit alkoh. Kali *α-Oxyisobuttersäure-p-toluid*, $C_{11}H_{15}NO_2$ (F. 132—133°, Würfel, l. in Ä.). — 4. α-Naphtalid, $C_{14}H_{14}NOBr$ (F. 116°, Nadeln aus Chlf.), mit alkoh. Kali *α-Äthoxyisobuttersäure-α-naphtalid*, $C_{16}H_{19}NO_2$ (F. 74—76°, Prismen, ll. in A. etc.). — 5. β-Naphtalid, $C_{14}H_{14}NOBr$ (F. 135°, Stäbchen aus Bzl.), giebt mit alkoh. Kali *α-Oxyisobuttersäure-β-naphtalid*, $C_{14}H_{15}NO_2$ (F. 157—159°, Blättchen, l. in Bzl.), *α-Äthoxyisobuttersäure-β-naphtalid*, $C_{16}H_{19}NO_2$ (F. 50°, Nadeln, ll. in A. etc.) und *α-Äthoxyisobutyryl-β-naphtalido-α-isobuttersäure-β-naphtalid*, $C_{30}H_{32}N_2O_3$ (F. 156—165°). — Es vermag sich daher der Rest des α-Isobutyryls in alkalisch-alkoh. Lsg. nicht an der Schliefsung des Piperazinringes zu beteiligen, wenn auf beiden Seiten desselben je zwei Methylgruppen stehen sollten:

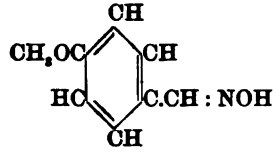


(B. **25**. 2919—31. 24/10. [1/10.] Riga. Chem. Lab. d. Polytech.) WACHTER.

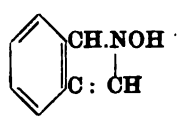
G. Minunni und **G. Corselli**, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf isomere Aldoxime.* Nach BECKMANN sind die Benzyläther des α- und des β-Benzaldoxims nach den Formeln $C_6H_5.CH:NOC_7H_7$ u. $C_6H_5.CH<\overset{N.C_7H_7}{O}$ konstituiert, woraus für das α-Benzaldoxim die Formel $C_6H_5.CH:NOH$ und für das β-Benzaldoxim die Formel $C_6H_5.CH<\overset{NH}{O}$ folgt. Indes kann man aus der Struktur der Ä. nicht mit Sicherheit auf die der Oxime zurückschliefsen, weil bei der Ätherifikation fast immer molekulare Umlagerungen stattfinden, so dafs auch die Isooxime im stande sind, Ä. von der allgemeinen Formel X.CH.NOR zu geben. GOLDSCHMIDT hat (**90**. I. 268) daher die Meinung ausgesprochen, dafs die α- und β-Oxime dieselbe Struktur haben, und dafs beide die normale Gruppe NOH enthalten, obwohl diese Meinung nicht wohl begründet ist, wie MINUNNI und CABERTI (**91**. I. 799) früher erörtert haben. Die genannten Autoren haben in dieser Arbeit die Einw. des Phenylhydrazins auf die isomeren Oxime untersucht, da man nach dem bis dahin Bekannten diese Base als charakteristisches Reagens auf die Ggw. der normalen Oximidgruppe, NOH, ansehen mufste. Hierbei wurde gefunden, dafs sich die Benzaldoxime in dasselbe normale Hydrazon des Benzaldehyds umwandeln. Diese damals unterbrochene Arbeit wurde nunmehr auf andere bekannte isomere Aldoxime ausgedehnt, wobei sich ergab, dafs auch die Oxime von Anisaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und Cuminaldehyd sich wie Benzaldehyd verhalten, so dafs aus den Oximen beider Reihen durch Phenylhydrazin die normalen Hydrazone entstehen. So wichtig diese Resultate aber auch für die Kenntnis der isomeren Oxime sind, so lösen sie doch die Frage nach der Struktur der Oximidgruppe in den beiden Oximreihen nicht, weil anderweite Verss. den Vff. gezeigt haben, dafs das Phenylhydrazin in derselben Weise und mit gleicher Leichtigkeit sowohl auf die normale Gruppe NOH als auf die Isooximidgruppe $<\overset{NH}{O}$ wirkt und folglich nicht mehr als charakteristisches Reagens auf die normale Gruppe angesehen werden kann.

α-Anisaldoxim (I) und *β-Anisaldoxim* (II) geben mit Phenylhydrazin dasselbe Hydrazon, das bei 121—122° schm. Das *α-m-Nitrobenzaldoxim* (III), das nach den Angaben GABRIEL's (B. **16**. 1997) dargestellt wurde, schm. nicht, wie dieser angiebt, schon bei 118—119°, sondern erst bei 122°. Dasselbe liefert mit Phenylhydrazin dasselbe Produkt wie das *β-m-Nitrobenzaldoxim* (IV):

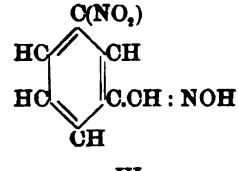
I



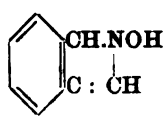
II



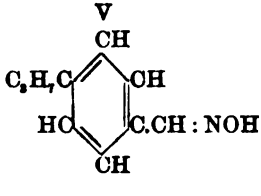
III



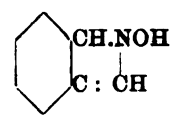
IV



V



VI



Auch das *α-Cuminaldoxim* (V) und das *β-Cuminaldoxim* (VI) geben beide das normale Hydrazon des Cuminols, F. 124°. (Gz. **22**. II.139—49. 7/9. Palermo. Lab. der Univ.) SACHSE.

G. Minunni und **G. Corselli**, *Struktur der Oximidgruppe in den Äthern der Oxime.* Die Methode der Vff. beruht auf der Einw. des Phenylhydrazins auf die Ä. der Oxime. Behandelt man mit diesem Reagens einen Oxyäther, so entsteht ein Hydrazon und ein *α*-substituiertes Hydroxylamin, behandelt man dagegen einen Azoäther, so bildet sich ein Hydrazon und ein *β*-substituiertes Hydroxylamin. Beide Rkk. verlaufen nach folgenden allgemeinen Gleichungen:

$$R.CH:NOR + H_2N.NHC_6H_5 = R.CH:N.NHC_6H_5 + H_2NOR,$$

$$R.CH<\begin{matrix}NR\\|\\O\end{matrix} + H_2N.NHC_6H_5 = R.CH:N.NHC_6H_5 + RHNOH.$$

Benzyläther des α-Benzaldoxims. Durch genaue Befolgung der Angaben von BECKMANN (**89**. I. 426) (Einw. von Benzylchlorid auf *α*-Benzaldoximnatrium) konnten Vff. den Benzyläther nicht vollständig rein erhalten. Derselbe enthielt immer etwas unverändert gebliebenes Benzylchlorid. Um den Benzyläther vollständig frei von Benzylchlorid zu bekommen, muſs man statt der berechneten Menge von Benzaldoximnatrium einen groſsen Überschuſs anwenden und das Gemisch desselben mit Benzylchlorid viele Tage stehen lassen. Das Produkt der Rk. enthält dann kaum Spuren von Chlor und giebt bei Behandlung mit Phenylhydrazin das Hydrazon $C_6H_5CH:N.NHC_6H_5$ und *α*-Benzylhydroxylamin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH:NOC_7H_7 + H_2N.NHC_6H_5 = C_6H_5CH:N.NHC_6H_5 + H_2NOC_7H_7.$$

Setzt man Cyankalium zu der wss. Lsg. des *α*-Benzylhydroxylaminchlorhydrats, so entsteht der schon von BEHREND und LEUCH's beschriebene Harnstoff $CON_2H_2O.C_7H_7$ (vgl. **90**. II. 7). *Methyläther des α-Benzaldoxims.* Derselbe wurde nach den Angaben von PETRACZEK (B. **15**. 2783) dargestellt. Die Rk. mit Phenylhydrazin erfordert eine Temperatur von 160—165° und verläuft unter Entstehung des Hydrazons $C_6H_5CH:N.NH.C_6H_5$ u. des *α*-Methylhydroxylamins ganz analog wie bei dem Benzyläther nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH:NOCH_3 + H_2N.NHC_6H_5 = C_6H_5CH:N.NHC_6H_5 + H_2NOCH_3.$$

Methyläther des α-Anisaldoxims. Die Rk. tritt auch hier erst bei höherer Temperatur ein. Die Produkte bestehen aus dem Hydrazon des Anisaldehyds und aus *α*-Methylhydroxylamin.

Benzyläther des β-Benzaldoxims. Derselbe wurde nach den Angaben von BECKMANN dargestellt und ergab in äquimolekularer Menge mit Phenylhydrazin die Verb. $C_6H_5.CH:N.NHC_6H_5$ neben *β*-Benzylhydroxylamin. Die Spaltung des Benzyläthers des *β*-Benzaldoxims erfolgt also nach:

$$C_6H_5CH\begin{matrix}N.C_7H_7\\\diagdown\diagup\\O\end{matrix} + H_2N.NHC_6H_5 = C_6H_5CH:N.NHC_6H_5 + (C_7H_7)HNOH.$$

Die Substitution der $<\begin{matrix}NR\\|\\O\end{matrix}$-Gruppe durch den Hydrazinrest $=N.NH.C_6H_5$ erfolgt leichter als die der Gruppe $=NOR$. (Gz. **22**. II. 149—64. 7/9.) SACHSE.

G. Minunni und **G. Corselli**, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Benzoylderivate von α-Aldoximen.* Vff. wollten untersuchen, in welcher Weise Oxime sich verhielten bei denen der H der normalen Oximidgruppe durch ein saures Radikal ersetzt ist. Zu diesem Zweck wurde die Einw. von Phenylhydrazin auf Benzoylderivate der *α*-Aldoxime untersucht. Bei dieser Rk. kann sich ein Benzoylderivat

s Hydroxylamins bilden, das mit der Benzhydroxamsäure isomer ist. Letztere hat
e Formel $C_6H_5.CO.NH.OH$ und stellt also nach der gebräuchlichen Nomenklatur
s β-Benzoylhydroxylamin dar. Durch Zers. des Benzoylderivats des α-Benzaldoxims
t Phenylhydrazin konnte das bis dahin unbekannte α-Benzoylhydroxylamin $H_2N.OOC_6H_5$ in derselben Weise entstehen, wie aus den Oxyäthern der Oxime die alkylierten Hydroxylamine entstehen. Die Zers. der Benzoylderivate der Oxime olgt in der That in diesem Sinne, aber das α-Benzoylhydroxylamin reagiert, zum terschiede von den Alkylhydroxylaminen, in der zweiten Phase der Rk. mit Phenylhydrazin und giebt wie das β-Benzoylhydroxylamin (Benzhydroxamsäure) Benzoylphenylhydrazin und Hydroxylamin:

$$C_6H_5.CH:NOCOC_6H_5 + H_2N.NHC_6H_5 = C_6H_5CH:N.NH.C_6H_5 + H_2NOCOC_6H_5,$$
$$\text{II. } H_2NOCOC_6H_5 + H_2N.NH.C_6H_5 = H_2NOH + C_6H_5CONH.NH.C_6H_5.$$

Die Benzoylderivate des α-Anisaldoxims und des α-m-Nitrobenzaldoxims verhalten sich wie Benzoyl-α-benzaldoxim, die Rk. ist also allgemein, sie ist wichtig für die Unters. der zur Gruppe der Benzhydroxamsäure gehörigen Substanzen. Lossen nimmt an, dafs viele derselben die Gruppe $=NOCOC_6H_5$ enthalten. Wenn das richtig ist, so müssen sie sich mit Phenylhydrazin wie die Benzoylderivate der Oxime verhalten. Verss. über die Einw. von Phenylhydrazin auf Dibenzhydroxamsäure und deren Ä. hat Vf. schon in Angriff genommen.

Benzoylderivat des α-Benzaldoxims. Zur Darst. läfst man Benzoylchlorid auf Benzaldoxim einwirken. Die Verb. bildet glänzende Nadeln, die bei 101—102° schm. und eine der Formel $C_6H_5CH:NOCOC_6H_5$ entsprechende Zus. haben. Die Reaktion zwischen dem Benzoylderivat und Phenylhydrazin beginnt schon unter 100° und verläuft, wie schon oben bemerkt, das Hydrazon des Benzaldehyds und Benzoylphenylhydrazin neben Zersetzungsprodukten des Hydroxylamins. *Benzoylderivat des Anisaldoxims*, in der entsprechenden Weise wie das Derivat des Benzaldoxims dargestellt, bildet weifse, glänzende Nadeln, die bei 109—110° schm. Die Zus. entspricht der Formel $C_6H_4(OCH_3)CH:NOCOC_6H_5$. Mit Phenylhydrazin entsteht nach den beiden Phasen der Rk. I und II (s. o.) $C_6H_4(OCH_3)CH:N.NH.C_6H_5$ und $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$. *Benzoylderivat des α-m-Nitrobenzaldoxims* wurde ebenfalls durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von m-Nitrobenzaldoxim und Benzoylchlorid erhalten und bildet weifse Blättchen, die bei 161° schm. Mit Phenylhydrazin entsteht Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NHCOC_6H_5$ und das Hydrazon des m-Nitrobenzaldehyds, $C_6H_4(NO_2)CH:N.NH.C_6H_5$, das bei 123° schm. Das Benzoylderivat des α-m-Nitrobenzaldoxims verhält sich also ebenfalls mit Phenylhydrazin normal. (Gz. **22**. II. 169—173. 7/9. Palermo.) Sachsse.

G. Minunni, *Bildung des Benzonitrils aus α-Benzaldoxim.* Bei der Unters. der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzoylderivate der α-Aldoxime (siehe das vorst. Ref.) wurde die Beobachtung gemacht, dafs das Benzoylderivat des α-Benzaldoxims die Eigenschaft hat, sich bei gewöhnlicher Temperatur in Benzoësäure u. Benzonitril zu spalten. In derselben Weise spaltet sich auch das Acetylderivat des α-Benzaldoxims in Essigsäure und Benzonitril. Die Spaltung erfolgt unter dem Einflusse von Salzsäure nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } C_6H_5.\underset{H}{C}:\underset{OCOC_6H_5}{N} = C_6H_5C:N + C_6H_5COOH$$

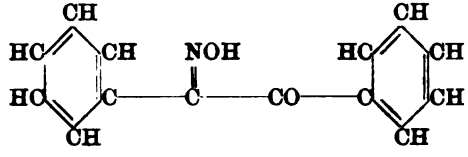
$$\text{II. } C_6H_5.\underset{H}{C}:\underset{OCOCH_3}{N} = C_6H_5C:N + CH_3COOH.$$

Das Benzonitril kann sich mit HCl zu einem wenig beständigen Additionsprod. binden, das bei Behandlung mit W. Benzoësäure, Benzamid u. Benzonitril liefert:

$$\text{III. } C_6H_5.CN + 2HCl = C_6H_5.CCl_2.NH_2.$$
$$\text{IV. } 3C_6H_5.CCl_2.NH_2 + 3H_2O = C_6H_5.CO.NH_2 + C_6H_5.COOH + C_6H_5.CN + NH_4Cl + 5HCl.$$

(Gz. **22**. II. 174—83. 7/9. Palermo.) SACHSSE.

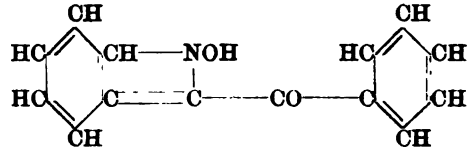
G. Minunni und **G. Ortoleva**, *Oxime des Benzils.* I. *γ-Benzilmonoxim und Phenylhydrazin.* Von den beiden Monoximen des Benzils ist das bei 113—114° schm. das beständigste u. hat deshalb die durch die Formel I ausgedrückte Struktur. Die Rk. zwischen demselben und dem Phenylhydrazin erfolgt nur bei längerer Erhitzung

I 

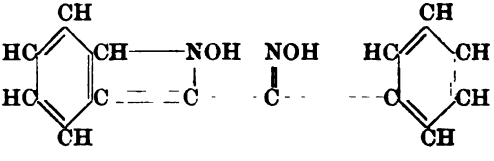
der Benzollsg. des Gemisches oder des trocknen Gemisches ohne Lösungsmittel. Das Prod. der Rk. besteht aus dem bei 225° schm. *Benzildihydrazon*, $C_{26}H_{22}N_4$, entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_5.C(NOH).CO.C_6H_5 + 2H_2N.NH.C_6H_5 = C_6H_5.[C(N.NH.C_6H_5)]_2.C_6H_5 + H_2NOH + H_2O.$$

II. *α-Benzilmonoxim u. Phenylhydrazin.* Die *α*-Verb. (II) reagiert mit Phenylhydrazin erst über 120°. Das Prod. besteht ebenfalls aus dem Benzildihydrazon. Da sich das *α*-Benzilmonoxim in sein *γ*-Derivat durch einfache Erwärmung seiner alkoh.

II 

Lsg. auf 100° umwandelt, so ist diese Umwandlung wahrscheinlich auch hier zunächst eingetreten, und das normale Hydrazon ist durch Einw. auf das *γ*-Oxim entstanden.

III 

III. *α-Benzildioxim und Phenylhydrazin.* Beim Erwärmen von 1 Mol. des Dioxims mit 2 Mol. Phenylhydrazin auf 150—160° bleibt der größte Teil des Dioxims unverändert. Bei Erhitzung des *α*-Dioxims mit einem großen Überschusse von Phenylhydrazin auf 170° verwandelt sich die *α*-Verb. in die *β*-Verb., die dann mit dem Phenylhydrazin das schon bekannte Additionsprodukt:

$$\begin{matrix} C_6H_5—C{=}NOH.H \\ C_6H_5—C{=}NOH.H \end{matrix} > N.NH.C_6H_5$$

liefert. Dasselbe spaltet sich mit Säuren in seine beiden Komponenten. (Gz. **22**. II. 183—90. 7/9. Palermo.) SACHSSE.

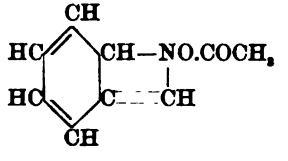
G. Minunni, *Struktur der isomeren Aldoxime und Ketoxime.* Nach HANTZSCH und WERNER erhalten die beiden Benzaldoxime folgende Konfiguration:

I. α-Benzaldoxim

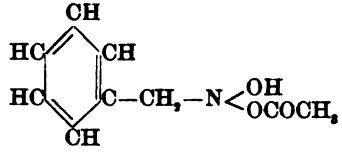
II. β-Benzaldoxim

Die Richtigkeit dieser geometrischen Formeln wird, wie HANTZSCH hervorhebt, durch die Thatsache bewiesen, daſs das Acetylderivat des β-Benzaldoxims zum Unterschied von dem des α-Benzaldoxims sich durch Alkalicarbonate in Benzonitril und Essigsäure spalten läſst. Diese Thatsache kann indes nicht als absoluter Beweis für die Konfiguration II hingestellt werden, weil sie ausreichend auch auf Grund der Strukturformel III erklärt werden kann, wenn man die Eigenschaft der β-Oxime, sich durch Alkalicarbonate in α-Derivate umzuwandeln, in Betracht zieht. Bei Behandlung des Acetyl-β-benzaldoxims mit Carbonaten kann unter Aufnahme von W. IV entstehen, u. dieses sich durch Austritt von W. u. Essigsäure in Nitril umwandeln:

III

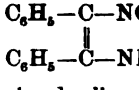


IV

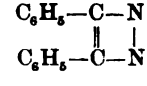


Wie Vf. in einer vorausgehenden Arbeit (s. S. 905) gesagt hat, können die α-Oxime leicht u. direkt in Nitrile übergehen, u. diese Umwandlung kann daher nicht zur Ortsbestimmung bei den isomeren Oximen benutzt werden, dem α-Benzaldoxim kann auf keinem Fall die Formel von HANTZSCH uud WERNER oder von AUWERS und MEYER zukommen, da nach diesen geometrischen Formeln das α-Oxim sich nicht direkt in Benzonitril umwandeln dürfte, was doch leicht und bei gewöhnlicher Temperatur geschieht.

Vf. wendet sich nun zu einer Besprechung der Formeln von CLAUS (**91**. II. 861. **92**. I. 384) und erkennt an, daſs alle bis dahin über die Benziloxime bekannten Thatsachen sich auch nach dessen Strukturformeln erklären lassen. Auf Grund der Formel $C_6H_5-C(NO)=C(OH)-C_6H_5$ von CLAUS für das γ-Benzilmonoxim ist es aber unmöglich, in leichter Weise die Umwandlung dieser Verb. in das normale Benzilhydrazon zu erklären. Die Bildung dieses Dihydrazons beweist augenscheinlich, daſs das γ-Monoxim diese Formel nicht haben kann. Auch das γ-Dioxim und das β-Dioxim des Benzils können nicht nach den Formeln:



und

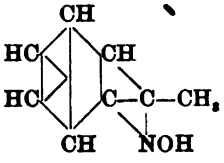


konstituiert sein, da diese Formeln von CLAUS nicht aus Versuchsergebnissen, sondern nur aus der eben als irrtümlich erkannten Formel für das γ-Monoxim abgeleitet wurden. Für das γ-Monoxim gilt die Formel $C_6H_5-C(NOH)-CO-C_6H_5$. Vf. hofft, daſs auch CLAUS die Unmöglichkeit, die Umwandlung des γ-Benzilmonoxims in Benzildihydrazon auf Grund der Formel $C_6H_5-C(NO)=C(OH)-C_6H_5$ zu erklären, anerkennen wird, nnd daſs derselbe deshalb die Strukturformeln des Vf. für das Benzilmonoxim und Dioxim annehmen wird, wie er schon das fundamentale Prinzip von Vfs. Theorie angenommen und energisch vertreten hat.

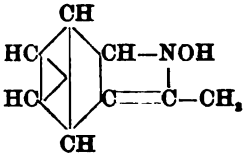
Auch mit bezug auf die Struktur der aromatischen Monoketoxime und ihre Umwandlung in Anilide bestehen zwischen den Ansichten von CLAUS und denen des Vf. Unterschiede, denen man indes keine groſse Bedeutung beilegen darf, da die beiden von CLAUS und vom Vf. gegebenen Erklärungen der BECKMANN'schen Rk. mangels hinreichender experimenteller Unterlagen hypothetischer Natur sind. Bei

dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Kenntnisse kann man die BECKMANN'sche Rk. nicht als sichere Grundlage zur Bestimmung der Struktur der aromatischen Ketoxime nehmen. Bekanntlich kennt man von einigen aromatischen Ketoximen zwei Modifikationen, die sich in zwei verschiedene Anilide umwandeln. Die Oxime der gemischten Ketone, die, wie das Acetophenon, C_6H_5—CO—CH_3, ein aliphatisches Radikal mit Carbonyl verbunden enthalten, bestehen dagegen nur in einer Modifikation und verwandeln sich immer in demselben Sinne in Anilide der Fettsäuren, in denen das aliphatische Radikal mit Carbonyl verbunden ist, während das aromatische Radikal mit dem N der Imidgruppe in Verb. steht. CLAUS nimmt deshalb an, daſs das aromatische Radikal auch in den Ketoximen direkt mit dem N der Oximidgruppe verbunden ist. Hiernach erhält z. B. das Oxim des Acetophenons nach CLAUS die Formel V, während dasselbe nach des Vf. Auffassung nach VI konstruiert ist:

V

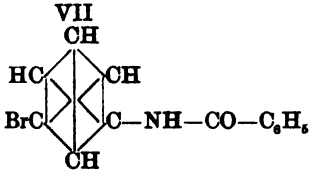


VI



CLAUS glaubt, daſs durch Anwendung von Vf. Theorie in der von ihm vorgeschlagenen Weise die Bildung der Anilide aus den Oximen mit substituiertem Phenyl leichter erklärt werden kann. In diesen Aniliden ist das N-Atom immer mit demselben C-Atome des Kerns verbunden, das erst in dem Ketone direkt mit dem C des Carbonyls vereinigt war. Das Oxim des m-Brombenzophenon giebt z. B. das Benzol-m-bromanilid. Um diese Thatsache nach VI zu erklären, muſs man den Übergang des N-Atoms aus der p-Stellung in bezug auf das Brom in die m-Stellung annehmen, wodurch VII entsteht. Dieser Übergang des N-Atoms ist aber nach CLAUS unwahrscheinlich, weil er im Widerspruch mit der Erkenntnis über die Regeln der Orientierung steht. Diese Regeln gelten aber doch ausschlieſslich für die Erscheinungen

VII



VIII

IX

der Substitution, und Vf. glaubt daher, daſs der Einwurf von CLAUS auf einem Miſsverständnisse beruht.

CLAUS nimmt an, daſs den Oximen der Monoketone von der Formel R—CO—R_1, wo R_1 ein aliphatisches Radikal bedeutet, nicht die normale Struktur R—C(=NOH)—R_1 zukommt, sondern die Struktur, die oben unter V für das Oxim des Acetophenons gegeben wurde, die also einen Seitenring enthält. Die Oxime der gemischten aromatischen Ketone mit der Gruppe =C=NOH würden nach CLAUS weniger beständig sein, als die mit dem Seitenringe. Vf. betrachtet diese Hypothese von CLAUS als wenig wahrscheinlich, da sie im Widerspruch steht mit unseren Erfahrungen über die Beziehungen zwischen der Stabilität der Substanzen und der Symmetrie ihres Baues. Wegen dieser Beziehungen muſs man eine Substanz, die einen bezüglich der Valenzverteilung unsymmetrischen Benzolkern enthält (VIII) für wenig beständig halten, weil dieser Kern die Neigung hat, sich in den normalen symmetrischen Kern (IX) umzuwandeln. Die groſse Leichtigkeit, mit der die Oxime der Reihe des sog. β-Benzaldoxims sich in isomere Verbb. umwandeln, ist gerade

eine der zahlreichen Thatsachen, auf denen die vom Vf. für diese Oxime vorgeschlagenen Strukturformeln beruhen. Bis jetzt ist es noch nicht geglückt, die Oxime der gemischten Monoketone in isomere Verbb. mit der Oximidgruppe umzuwandeln, und es ist daher sehr wahrscheinlich, daſs dieselben eine normale Struktur haben und die Gruppe $=C=NOH$ enthalten.

Bei der BECKMANN'schen Rk. verwandeln sich die normalen Ketoxime zunächst in die Isoxime, die eine Struktur analog der des Isoxims des Acetophenons (VI) haben, und in einer zweiten Phase in die Anilide. Auf diese Weise erklärt sich die Thatsache, daſs die Oxime der gemischten aromatischen Ketone bei der BECKMANN'schen Rk. nur ein Anilid geben, während die Oxime der aliphatischen Ketone mit zwei verschiedenen Alkylen sich in zwei isomere Anilide unwandeln. (Gz. **22**. II. 191—212. 7/9. Palermo.) SACHSSE.

G. Minunni, *Darstellung von Benzoësäureanhydrid und Bildung der Dehydracetsäure aus Acetylchlorid.* Läſst man Acetylchlorid direkt auf Pyridin einwirken, und behandelt man die entstandene krystallinische Substanz mit W., so erhält man bekanntlich Dehydracetsäure, Pyridin u. Essigsäure. Um diese Rk. näher zu untersuchen, lieſs Vf. Benzoylchlorid auf Pyridin einwirken. Arbeitet man ohne Lösungsmittel und mit äquimolekularen Mengen, so entsteht unter schwacher Temperaturerhöhung eine gelbliche Fl., die bald braun und rotviolett wird. Aus derselben setzen sich zunächst Krystalle von etwas Pyridinchlorhydrat ab, später erscheinen Krystalle von Benzoësäureanhydrid. Um dasselbe darzustellen, genügt es, $^1/_2$ Stunde lang ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Benzoylchlorid und Pyridin stehen zu lassen, und dann die rotviolette Fl. in W. zu gieſsen. Dabei scheidet sich das Anhydrid ab und wird durch Krystallisation gereinigt. Man erhält ungefähr 78% der theoretischen Ausbeute. Das Pyridin kann man auch unverändert wieder haben. Diese Methode zur Darst. des Benzoësäureanhydrids ist unzweifelhaft die bequemste und beste unter den bisher bekannten Methoden. Aus dem Pyridin u. dem Benzoylchlorid entsteht zunächst das Additionsprod. $C_5H_5N.COC_6H_5Cl$, und dieses zerfällt mit W. nach:

$$2C_5H_5N.COC_6H_5Cl + H_2O = (C_6H_5CO)_2O + 2C_5H_5N.HCl.$$

Ähnliche Vorgänge spielen sich auch bei Einw. von Acetylchlorid auf Pyridin ab. Die hierbei entstehende krystallinische Substanz ist sicher das Additionsprodukt $C_5H_5N.COCH_3Cl$, das bei Behandlung mit W. Essigsäureanhydrid giebt. Dieses kondensiert sich in statu nascendi und giebt die Dehydracetsäure:

$$2(CH_3CO)_2O = C_8H_8O_4 + 2H_2O.$$

(Gz. **22**. II. 213—17. 7/9. Palermo.) SACHSSE.

G. Minunni, *α-Benzylphenylhydrazin und Oxydation der Hydrazone. Neue Methode zur Darstellung des α-Benzylphenylhydrazins.* Diese Base wurde zuerst in nicht ganz reinem Zustande von ANTRICK durch Reduktion des Nitrosobenzylanilins, $C_6H_5.N(C_7H_7).NO$, erhalten, später auch von MICHAELIS und PHILIPS durch Einw. von Chlorbenzyl auf Na-Phenylhydrazin. In sehr einfacher Weise und mit fast theoretischer Ausbeute erhält man das α-Benzylphenylhydrazin durch Einw. von Benzylchlorid direkt auf Phenylhydrazin:

$$2C_6H_5.NH.NH_2 + C_6H_5.CH_2.Cl = C_6H_5.N(C_6H_5.CH_2)NH_2 + C_6H_5.NH.NH_2.HCl.$$

Dieses Verhalten des Benzylchlorids zu Phenylhydrazin hat nicht nur praktische Bedeutung, sondern auch theoretisches Interesse, da es von dem Verhalten anderer Halogenverbb. von Alkoholradikalen ganz verschieden ist. Bekanntlich geben Jodäthyl, Bromäthyl u. Bromallyl mit Phenylhydrazin ein Gemisch von asymmetrischen und symmetrischen, nach den allgemeinen Formeln: $C_6H_5—NR—NH_2$ und $C_6H_5—NH—NHR$ zusammengesetzten Hydrazinen.

Das *Chlorhydrat des α-Benzylphenylhydrazins*, $C_6H_5.N(C_6H_5.CH_2)NH_2.HCl$, krystallisiert aus W. in Nadeln, die bei 166—167° schm. Das *Acetyl-α-benzylphenylhydrazin*, $C_6H_5.N(C_6H_5.CH_2).NHCOCH_3$, erhält man, wenn man die alkoh. Lsg. des Benzylphenylhydrazins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sd. erhitzt. Es bildet weifse Blättchen, die bei 121—122° schm. *Benzoyl-α-benzylphenylhydrazin*, $C_6H_5.N(C_6H_5CH_2).NHCOC_6H_5$, erhält man leicht durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Base bei gewöhnlicher Temperatur. Dasselbe bildet weifse Nadeln, die bei 130—140° schm. *Benzylhydrazon des Benzaldehyds*, $C_6H_5.N(C_6H_5CH_2)N : CH.C_6H_5$. Vf. erhielt dieses schon von MICHAELIS und PHILIPS dargestellte Prod. durch Einw. von α-Benzylphenylhydrazin auf Benzaldehyd, F. 111°.

Oxydation des α-Benzylphenylhydrazins. *Tetrazon*, $C_6H_5.N(C_6H_5CH_2).N : N.N(C_6H_5CH_2)C_6H_5$. Auch diese Verb. wurde bereits von MICHAELIS und PHILIPS durch Oxydation von α-Benzylphenylhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd dargestellt. Diese Autoren fanden den F. der Verb. bei 109°. Vf. wiederholte die Darst. und erhielt eine Substanz von derselben Zus., die aber erst bei 142° schm. Weitere Verss. müssen den Grund dieser verschiedenen Befunde aufklären. *Oxydation der Hydrazone*. Gelbes Quecksilberoxyd reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Hydrazon des Benzaldehyds. Man erhält gelbe Nadeln, die unter Zers. bei 179—180° schmelzen, und deren Zus. folgende Konstitutionsformel am wahrscheinlichsten macht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH : N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\; | \\ C_6H_5.CH : N.N.C_6H_5 \end{array}$$

Gelbes Quecksilberoxyd reagiert auch leicht auf das Hydrazon des m-Nitrobenzaldehyds, worüber die Unters. fortgesetzt wird.

p-Nitrobenzylchlorid reagiert in der Kälte nicht auf Phenylhydrazin, in der Wärme erfolgt heftige Rk., und das Prod. verharzt. Vf. hat aufserdem noch verschiedene andere Halogenverbb. auf Phenylhydrazin wirken lassen, bis jetzt ohne bestimmten Erfolg. (Gz. **22**. II. 217—30. 7/9. Palermo.) SACHSSE.

G. Minunni, *Kondensationsprodukte des β-Benzoylphenylhydrazins mit den Aldehyden*. Den Kondensationsprodd. der Aldehyde und Ketone mit Phenylhydrazin hat FISCHER zuletzt die Formel R—NH—N=C= gegeben, u. die Richtigkeit dieser Formel ist später von MICHAELIS und PHILIPS bewiesen worden. Unabhängig hiervon hat Vf. den Beweis auf einem anderen Weg zu führen versucht. Durch Behandlung von β-Benzoylphenylhydrazin mit Benzaldehyd liefs sich folgende Rk. erwarten:

$$C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_5 + OCH.C_6H_5 = \begin{array}{c} C_6H_5.CO.N.N.C_6H_5 \\ \vee \\ CH.C_6H_5 \end{array} + H_2O\,.$$

Durch Abspaltung des Benzoyls aus dem Kondensationsprod. mufste dann die Verb. I erhalten werden, und wenn diese verschieden war von dem Hydrazon des Benzaldehyds, so war dadurch für dieses die durch die Formel $C_6H_5.NH.N : CH.C_6H_5$ ausgedrückte Struktur bewiesen. Andererseits konnte, wenn die Richtigkeit dieser Formel bewiesen war, durch Substitution des Imidwasserstoffs durch Benzoyl II erhalten werden, das mit III, dem ursprünglichen Kondensationsprod. zwischen Benzoylphenylhydrazin und Benzaldehyd, isomer war:

$$\begin{array}{ccc} \text{I} & \text{II} & \text{III} \\ C_6H_5.N.NH & C_6H_5.N.N : CH.C_6H_5 & C_6H_5.N.N.CO.C_6H_5 \\ \vee & | & \vee \\ CH.C_6H_5 & CO.C_6H_5 & CH.C_6H_5 \end{array}$$

Der Vers. hat indes gezeigt, daſs die Rk. zwischen β-Benzoylphenylhydrazin und Benzaldehyd in anderem Sinne verläuft. Bei der Einw. der Aldehyde auf die Hydrazoverbb. verbindet sich der Aldehydsauerstoff mit den zwei Imidwasserstoffatomen eines Moleküls:

$$C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 + OCH.C_6H_5 = C_6H_5.N.N.C_6H_5 + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vee$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH.C_6H_5$$

Bei der Einw. von Benzaldehyd auf β-Benzoylphenylhydrazin reagiert dagegen der Aldehydsauerstoff mit zwei Imidwasserstoffatomen aus zwei Molekülen, wobei zwei Prodd. von verschiedener Struktur entstehen können, je nach den Imidgruppen, aus denen dieser Wasserstoff stammt, nämlich IV oder V:

IV

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N.NH.COC_6H_5 \\ C_6H_5.CH \\ C_6H_5.N.NH.COC_6H_5 \end{array}$$

oder

V

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.N.CO.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N.CO.C_6H_5 \end{array}.$$

Welche von den beiden Formeln den Produkten zukommt, lieſs sich vor der Hand nicht entscheiden.

β-Benzoylphenylhydrazin und Benzaldehyd ohne Entwässerungsmittel. Um die Kondensation ohne Entwässerungsmittel zu bewirken, muſs der Benzaldehyd eine Substanz enthalten, deren Natur dem Vf. zunächst völlig unbekannt ist. Wendet man ganz reinen Aldehyd ohne Entwässerungsmittel an, so tritt keine Rk. ein. Bei Beginn der Unters. befand sich Vf. zufällig im Besitze einer Probe von Benzaldehyd, die die fremde Substanz enthielt, deren Einfluſs erst erkannt wurde, als nach Verbrauch der ersten Probe eine solche anderer Herkunft benutzt wurde. Die Rk. zwischen dem Benzaldehyd und Benzoylphenylhydrazin erfolgt am besten bei 125 bis 130°, das krystallisierende u. bei 218—219° schm. Prod. hat die Zus. $C_{33}H_{28}N_4O_2$, die nach den obigen Formeln IV oder V zu erklären ist.

Die Darst. dieses Prod. gelang, wie oben bemerkt, nur mit einer Probe Benzaldehyd auf die geschilderte Weise. *Zusatz von Entwässerungsmitteln* zu dem Gemisch des Benzaldehyds u. Benzoylphenylhydrazins bewirkt dagegen in allen Fällen eine Rk., wenn auch, wie bei Anwendung von entwässerter Oxalsäure, nicht immer in der gewünschten Weise. Dagegen wurde mit Chlorzink dasselbe Kondensationsprod. $C_{33}H_{28}N_4O_2$ erhalten, wie mit dem nicht ganz reinen Benzaldehyd allein.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Kondensationsprodukt von Benzylphenylhydrazin und Benzaldehyd giebt das *Diacetylderivat*, $C_{33}H_{26}N_4O_2(COCH_3)_2$. *Einwirkung von Benzoylchlorid* führt zu dem *Dibenzoylderivat*, $C_{33}H_{26}N_4O_2(COC_6H_5)_2$. *Einwirkung von salpetriger Säure* auf das Kondensationsprod. bewirkt die Bildung eines leicht zersetzbaren Öles, dessen Natur noch nicht genauer ermittelt wurde. (Gz. **22**. II. 230—44. Palermo.) SACHSSE.

W. Marckwald, *Über stereoisomere Thiosemicarbazide.* Zufälllig wurde beobachtet daſs das Thiosemicarbazid nicht scharf bei 177° schm., sondern bei 139° sintert, um so mehr, je plötzlicher erhitzt wird. Ein in auf 140° erwärmte H_2SO_4 eingetauchtes Capillarröhrchen zeigt vollständige Schmelzung seiner Füllung, die dann wieder erstarrt und nun bei 176° schm. Die niedriger schm. α-Verb. wird durch Mischen von äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Phenylsenföl in alkohol. Lsg., besonders bei Kühlung, erhalten. Sie geht durch Erhitzen über den F. oder durch Zus. von etwas HCl zur alk. Lsg. in die bei 177° schm. β-Verb. über. Die β-Verb. kann noch nicht in die α-Verb. umgewandelt werden. Ähnlich verhalten sich alle Thiosemicarbazide, stets ist die niedriger schm. Verb. die labile, zuweilen genügt Erhitzung auf den F. nicht zur Umwandlung, die dann durch stärkeres Erhitzen

oder durch HCl erfolgt. Andere Thioharnstoffderivate zeigen die Rk. nicht. Das Molekulargewicht bei den Verbb. ist gleich, mit JCH_3 entstehen verschiedene Derivate, beide liefern aber mit KHO Äthylmerkaptan, enthalten also die Base $CH_3.SC:(C_{12}H_{12}N_2)$. Daſs der einen Verb. statt $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$ die Formel $C_6H_5.NH.CS.N(NH.)C_6H_5$ zukommt, ist bei dem leichten Übergang in die andere und wegen der langsamen und schwierigen Rk. von Hydrazobenzol — das auch $C_6H_5.NH$ enthält — wenig wahrscheinlich. Tautomerie im Sinne der Formeln $C_6H_5.NH.CS.NH.NH.C_6H_5$ u. $C_6H_5.NH.C(SH):N.NHC_6H_5$ ist durch das Verhalten des Jodmethylats ausgeschlossen. Auch die Formeln $C_6H_5NH.C(:NC_6H_5)NH.NHC_6H_5$ nnd $C_6H_5.NH.C(NHC_6H_5):N.NHC_6H_5$ sind ausgeschlossen, weil aus beiden Verbb. durch Anilin und PbO dasselbe Diphenilanylguanidin entsteht (s. folg. Ref.). Es scheint geometrische Isomerie vorzuliegen. Aus beiden Verbb. entsteht durch $COCl_2$ ein Biazolon (FREUND **92**. I. 295) nach:

$$C_6H_5.NH.C\lessdot^{SH}_{N.NHC_6H_5} + COCl_2 = C_6H_5NH.C\lessdot^{S\cdot CO}_{N-N.C_6H_5} + 2HCl,$$

aber aus der α-Verb. noch ein zweites Prod. Diese Verb. ist Diphenylimidobizolonyl-μ-merkaptan, $HS.C\lessdot^{N.C_6H_5}_{N.N.C_6H_5}>CO$. Von Formeln kommt noch in Betracht: $HS.C\lessdot^{N.C_6H_5}_{NN.C_6H_5}_{CO}$, die aber weder nach den Eigenschaften der Verbb. selbst, noch ihres Entschweflungsproduktes wahrscheinlich ist. Eine Einw. von Phosgen auf Phenylhydrazinderivate unter Bildung des Komplexes $\overset{-N.N.C_6H_5}{\underset{CO}{\vee}}$ ist auch noch nie beobachtet.

Hiernach wäre die α-Verb. das Antidiphenylthiosemicarbazid, $HS.\overset{N.NH.C_6H_5}{\underset{|}{C}}.NH.C_6H_5$, die β-Verb. aber die Synverb. $HS.\overset{C_6H_5NH.N}{\underset{|}{C}}.NH.C_6H_5$. Daſs auch aus der α-Verb. zum Teil, wie aus der β-Verb. ausschliefslich, Phenylanilidothiobiazolon entsteht, wird durch die Umwandlung der α-Verb. durch die bei der Rk. auftretende HCl erklärt. Man erhält auch weniger, wenn man die α-Verb. in die Phosgenlsg. einträgt. Beschrieben sind: *α-Diphenylthiosemicarbazid*, $C_{13}H_{13}N_3S$, F. 139°; *α-Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid*, $C_{14}H_{15}N_3S$, aus p-Tolylsenföl; *β-Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid*, $C_{14}H_{15}N_3S$, F. 176°; *α-p-Tolylphenylthiosemicarbazid*, $C_{14}H_{15}N_3S$, F. 123°; *β-p-Tolylphenylthiosemicarbazid*, $C_{14}H_{15}N_3S$, F. 175°, diese beiden aus p-Tolylhydrazin; *α-Phenylmethylthiosemicarbazid*, F. 90—91°, ist bekannt, die β-Verb. $C_9H_{11}N_3S$ hat F. 163—164°, beide aus Methylsenföl, die α-Verb. geht erst beim Erhitzen auf 130° in die α-Verb. über. Die Prodd. aus JCH_3 und den Diphenylthiosemicarbaziden, $C_{14}H_{16}N_3SJ$, schm. bei 164° u. 245°; *Diphenylimidobiazolonyl-μ-merkaptan*, $C_{14}H_{11}N_3OS$. F. 219—221°, daraus durch Jodmethyl das Jodhydrat des *Diphenylimidobiazolonyl-μ-methylsulfids*, $2(C_{15}H_{13}N_3OS)$, HJ, F. 155—156°. Daraus *Diphenylimidobiazolonyl-μ-methylsulfid*, $C_{15}H_{13}N_3OS$, Nädelchen, F. 185°; $(C_{15}H_{13}N_3OS)_4H_2PtCl_6$, das Molekulargewicht gab 298 statt 283 für $C_{15}H_{13}N_3OS$. Durch Entschwefelung entstand *Diphenylimidobiazolon*, $C_{14}H_{11}N_3O$, Nädelchen aus A., F. 249°, das Molekulargewicht war 258 statt 237. Die aus substituierten Phenylhydrazinen erhaltenen Thiosemicarbazide zeigen keine Isomerie, dargestellt wurde *Triphenylthiosemicarbazid*, $C_{19}N_{17}N_3S$, F. 181°, aus as-Diphenylhydrazin und Phenylsenföl; *Diphenylmethylthiosemicarbazid*, $C_{14}H_{15}N_3S$, F. 203—204°, aus as-Diphenylhydrazin und Methylsenföl; *Diphenylallylthiosemicarbazid*, $C_{16}H_{17}N_3S$, F. 108° (bekannt mit F. 103°); *Dimethylphenylthiosemicarbazid*, $C_9H_{13}N_3S$, aus Methylsenföl und as-Methylphenylhydrazin, Blättchen, F. 162,5°;

Dimethylphenylthiosemicarbazid, $C_{14}H_{15}N_3S$, Nädelchen aus h. A., F. 175°, aus Methylsenföl und s-Methylphenylhydrazin: *Triphenylthiosemicarbazid*, $C_{19}H_{17}N_3S$, aus Hydrazobenzol, F. 173—174°. (B. **25**. 3098—3115. 24/10. [14/10.] Berlin II Univ.-Laborat. WAGNER.

W. Marckwald und **P. Wolff**, *Über das Diphenylanilguanidin*. Die Verb. hat mit F. 138—139° L. MARCKWALD durch PbO aus Diphenylthioharnstoff und Phenylhydrazin erhalten, dagegen fand WESSEL bei der Darstellung aus Phenylhydrazin und Carbodiphenylimid, F. 204°. Da Stereoisomerie vorliegen konnte, stellten Vff. es aus den stereoisomeren Diphenylthiosemicarbaziden durch Kochen mit Anilin und PbO dar. In beiden Fällen entstand dasselbe Produkt mit F. 160°, und diesen F. hatten auch die nach L. MARCKWALD und nach WESSEL dargestellten Präparate. Von Derivaten wurden dargestellt Platindoppelsalz, $2(C_{19}H_{16}N_4)H_2PtCl_6$, gelber, schnell grünlich werdender Nd., und das Pikrat. $C_{19}H_{16}N_4$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nädelchen, F. 183° u. Zers. Durch Erwärmen der alkoholischen Lsg. mit HgO entsteht eine Azoverb., $C_6H_5.N:C<\begin{matrix}N:NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$, hellrote Nadeln aus verd. A., F. 111°. die durch Reduktionsmittel, z. B. H_2S, in alkoholischer Lsg. wieder in das Guanidin übergeht. Um Umlagerung zu erhalten, wurde das Guanidin über seinen F. erhitzt, es entsteht die von WESSEL aus dem Guanidin beim Erhitzen mit Carbodiphenylimid erhaltene Verb. (B. **25**. 3116—19. 24/10. [10./10.].) WAGNER.

G. Errera, *Camphergruppe*. *Campholamin*, $C_{10}H_{19}NH_2$, wird durch die Einw. von Na auf die alkoh. Lsg. des früher (**92**. I. 988) beschriebenen Nitrils der Campholsäure, $C_9H_{17}CN$, erhalten. Es ist eine farblose Fl. von ammoniakalischem Zwiebelgeruch, die bei 210° sd., aber schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Dampfspannung hat. Die alkal. Eigenschaften sind so groſs, daſs CO_2 aus der Luft absorbiert wird, wobei eine weiſse, krystallinische M., wahrscheinlich das Campholcarbamat des Campholyls, $C_{10}H_{19}NH.CO.OHNH_2C_{10}H_{19}$, entsteht. Vf. beschreibt von dem Campholamin noch einige Salze, namentlich das Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2.HCl$, das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{19}NH_2.HCl)_2PtCl_4$, und das Nitrat, $C_{10}H_{19}NH_2.HNO_3$.

Benzoylcampholamin, $C_{10}H_{19}NH.COC_6H_5$. Man fügt zu einer äth. Lsg. zweier Mol. der Base 1 Mol. Benzoylchlorid, wobei sich sofort das Chlorhydrat der Base abscheidet, während die Benzoylverb. im Ä. gelöst bleibt:

$$2C_{10}H_{19}NH_2 + C_6H_5COCl = C_{10}H_{19}NH_2.HCl + C_{10}H_{19}NH.CO.C_6H_5.$$

Die Benzoylverb. bildet nadelförmige, glänzende Krystalle, die bei 98° schm. *Phenylcampholylschwefelharnstoff*, $C_6H_5HN—CS—NHC_{10}H_{19}$, entsteht durch Einw. äquimolekularer Mengen von Campholamin und Phenylisosulfocyanat in äth. Lsg., wobei sich das Additionsprodukt sofort abscheidet:

$$C_{10}H_{19}NH_2 + SC:NC_6H_5 = CS.NHC_6H_5.NHC_{10}H_{19}.$$

Der Schwefelharnstoff bildet farblose Nadeln, die bei 117—118° schm. *Camphelylcampholylharnstoff*, $C_9H_{17}HN—CO—NHC_{10}H_{19}$. Campholamin verbindet sich energisch mit Camphelylisocyanat (**92**. I. 988):

$$C_{10}H_{19}NH_2 + C_9H_{17}N:CO = C_9H_{17}HN.CO.NHC_{10}H_{19}.$$

Farblose, glänzende Nadeln, die zum Unterschied von dem früher beschriebenen Dicamphelylharnstoff ohne Krystallwasser und ohne Krystallalkohol krystallisieren.

Campholen, $C_{10}H_{18}$. Wenn man zu einer warmen Lsg. von Silbernitrit eine wss. Lsg. der äquimolekularen Menge des Campholaminchlorhydrats setzt, so erhält man zunächst das Nitrit $C_{10}H_{19}NH_2.HNO_2$, dessen Lsg. beim Kochen N entwickelt und ein Öl überdestillieren läſst, das in zwei Teile, K. 160—165° und K. 200—205°, ge-

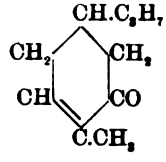
trennt werden kann. Die bei 160—165° sd. Portion besteht aus einem KW-stoff, den Vf. *Campholen* nennt, und der nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_{10}H_{19}NH_2.HNO_2 = C_{10}H_{18} + N_2 + 2H_2O.$$

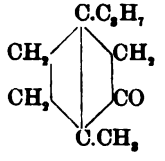
Dieser KW-stoff bildet eine farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruche und sehr flüchtig, K. 163°, möglicherweise identisch mit einem von WEYL (B. 1. 96) erhaltenen KW-stoff. Die zweite, zwischen 200—205° übergehende Fl. besteht aus *Campholalkohol*, $C_{10}H_{19}.OH$, eine farblose, aromatisch riechende Fl., die bei 203° sd. und durch Ersetzung von NH_2 durch OH entstanden ist. Der KW-stoff, $C_{10}H_{18}$, ist nicht gesättigt, wie daraus folgt, dafs er auch in der Kälte auf Permanganatlsg. reagiert, und dafs er sofort Bromwasser entfärbt.

Die vorstehenden Thatsachen geben Anafs zu einer Betrachtung über die Strukturformeln der Campholsäure und des Camphers, bei denen der Einfachheit wegen angenommen wird, dafs der Bildung des nicht gesättigten KW-stoffs, $C_{10}H_{18}$, die des A., $C_{10}H_{19}.OH$, vorausgeht. Die Campholsäure unterscheidet sich von dem Campher durch ein Plus von 1 Mol. H_2O, wobei sowohl nach der Formel von KEKULÉ (I) als nach der von BREDT (II) zwischen der CH_2 und CO-Gruppe des Ringes ein Bruch erfolgen mufs, indem sich diese beiden Gruppen durch das H_2O in CH_2 und COOH umwandeln. Es entstehen dann die beiden Formeln der Campholsäure III und IV:

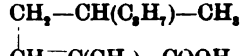
I



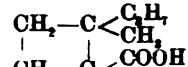
II



III

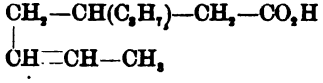


IV

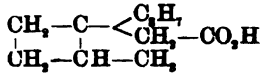


Weder die eine, noch die andere Formel steht aber mit der Bildung des nicht gesättigten KW-stoffs im Einklang, denn wenn der Campholalkohol sich nur dadurch von der Säure unterscheidet, dafs an der Stelle der COOH-Gruppe in den Formeln III und IV die Gruppe CH_2OH steht, so fehlt dem mit dieser Gruppe direkt verbundenen C-Atom das H-Atom, das mit dem OH der CH_2OH-Gruppe W. bilden kann, so dafs eine doppelte Bindung entsteht. Diese Schwierigkeit würde verschwinden, wenn man annehmen wollte, dafs der Bruch des Ringes in den Formeln I und II zwischen der CO- und der $C.CH_2$-Gruppe erfolgte. Dann würde nach der KEKULÉ'schen Formel (I) die der Campholsäure V, die des Campholalkohols VI u. die des gesättigten KW-stoffs VII sein. Nach der BREDT'schen Formel (II) würde dagegen die Campholsäure VII, der Campholalkohol IX und der gesättigte KW-stoff X sein:

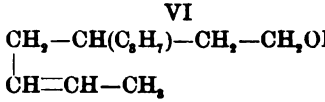
V



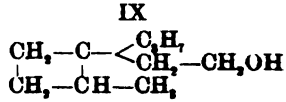
VII



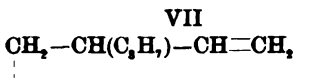
VI



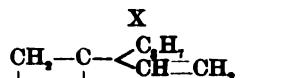
IX



VII



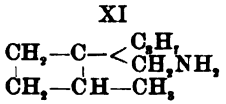
X



Auch diese Formeln sind aber noch im Widerspruch mit der Erfahrung. Nach

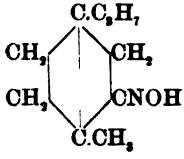
Formel V erscheint die Campholsäure als ungesättigt, während sie das Verhalten einer gesättigten Verb. hat. Die andere Formel VIII, die diese Schwierigkeit vermeidet, bietet aber dafür eine andere, denn mit derselben erhält das vom Vf. in seiner früheren Arbeit dargestellte Camphelylamin die nebenstehende Formel XI. Da man nun, wie Vf. in einer späteren Arbeit zeigen wird, aus diesem durch Einw. von salpetriger Säure den A. $C_9H_{17}OH$ und den ungesättigten KW-stoff C_9H_{16} erhalten kann, so entsteht hier dieselbe Schwierigkeit, auf die oben hingewiesen wurde, dafs nämlich das der CH_2OH-Gruppe benachbarte C-Atom keinen H mehr hat. Eine Formel der Campholsäure, die die Bildung der beiden KW-stoffe, $C_{10}H_{18}$ und C_9H_{16}, erklären soll, mufs die Gruppe —CH—CH—COOH enthalten, in welcher die freien Valenzen mit H oder mit C gesättigt sind.

XI

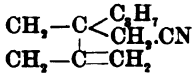


Das Amid der Campholensäure und folglich auch die Säure selbst sind linksdrehend und müssen also ein asymmetrisches C-Atom enthalten. Eine Formel, die diese Bedingung erfüllt, kann man aus der KEKULÉ'schen Campherformel unter der Annahme erhalten, dafs das Mol. sich zwischen der Carbonyl und der $C.CH_3$-Gruppe spaltet. Auf diese Weise werden indes nicht die anderen Schwierigkeiten beseitigt, welche WALLACH (**92**. II. 174) bestimmt haben, für die Campholensäure eine Struktur mit offener Kette zurückzuweisen. Aus der BREDT'schen Formel kann man für die Campholensäure zu einer asymmetrischen Struktur mit einer einfacheren Annahme, als von WALLACH geschehen, gelangen. Anstatt anzunehmen, dafs die diagonale Bindung des Campheroxims sich im Augenblicke der Abscheidung von W. in eine Äthylenbindung umwandelt, während gleichzeitig die Kette von 6 Atomen C sich öffnet, um sich gleich darauf wieder zu einem Ringe von 5 C-Atomen zu schliefsen, kann man annehmen, dafs der Ring sich zwischen der CNOH und der $C.CH_3$-Gruppe öffnet, so dafs aus der Formel XII durch Verlust von H_2O XIII oder XIV entsteht:

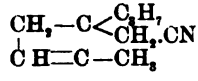
XII



XIII



XIV



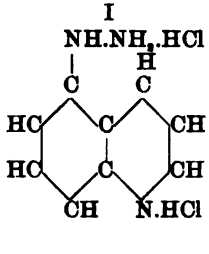
Vf. hält indes auch diese Formeln für wenig wahrscheinlich, da sie ungenügend sind, die Bildung des nicht gesättigten KW-stoffs C_9H_{16} zu erklären. (Gz. **22**. II. 109—22. 7/9. Turin. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

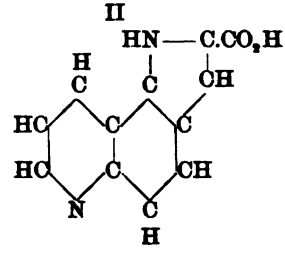
W. A. Tilden und **H. E. Armstrong**, *Sechster Bericht der Kommission zur Untersuchung der isomeren Naphtalinderivate.* (Vgl. **92**. I. 203.) Über die Einzeluntersuchungen, welche in dem Bericht rekapituliert werden, ist schon früher referiert worden (vgl. ARMSTRONG und ROSSITER, **92**. I. 387. 388). Es ist bisher noch keine Thatsache beim Studium der Naphtalinderivate aufgefunden worden, welche für die Ansicht von CLAUS spräche, dafs das Naphtalin eine unsymmetrische Struktur besitzt. (British Association. Edinburgh Meeting. 1892. Section B.; ChN. **66**. 189. 14/10.) BODLÄNDER.

S. F. Dufton, *Die Hydrazine des Chinolins* (vgl. **91**. II. 866). Zur Darst. von Nitrochinolin wurde das Chinolinnitrat in kalt gehaltene konz. H_2SO_4, der eine entsprechende Menge SO_3 successive zugesetzt wurde, eingetragen. Die Rk. ist in einer Stunde beendet. Man gieſst das Gemisch in W., filtriert von einer in geringer Menge

gebildeten unl. gelben Substanz ab und neutralisiert mit Ätznatron. Der Nd. der Nitrochinoline wird gesammelt und durch Überführung in die Nitrate das wl. Ananitrat von dem ll. Nitrat des o-Nitrochinolins getrennt. Aus 300 g Chinolin wurden 200 g ana- u. 150 g o-Nitrochinolin, also 87% der theoretischen Ausbeute gewonnen. Die unl. gelbe Substanz erwies sich als *Dinitrohydroxychinolin*, $C_9H_4N(NO_2)_2OH$; sie bildet grüngelbe Blättchen, die sich bei 255° zers., u. deren schwach ammoniakal. Lsgg. Wolle prachtvoll gelb, ganz ähnlich wie Pikrinsäure, färben.

Das ana-Nitrochinolin wurde durch Reduktion mit Zinnchlorür in das Anamidochinolin und dieses, wie gewöhnlich, in das *ana-Chinolinhydrazin* (I), übergeführt. Dessen Dichlorhydrat bräunt sich bei 225° und schm. bei 248°. Durch Bildung des Salzes mit 1 Mol. HCl färbt sich die wss. Lsg. des Dichlorhydrats auf Zusatz von wenig Alkali erst tief blutrot. Ein Überschuſs von Alkali ruft einen grünweifsen Nd. hervor, aus dem durch Umkrystallisieren aus W. das Hydrazin in schönen gelben Nadeln vom F. 150—151° erhalten wird. Auf Zusatz von Kaliumcyanat zu einer wss. Lsg. des Hydrochlorids fällt ein gelber Nd. aus, welcher das *ana-Chinolinsemicarbazid*, $C_9H_6N.NH.NH.CO.NH_2 + 2H_2O$, darstellt; dasselbe sintert bei 185° und zers. sich bei 255°. Das *Brenztraubensäurehydrazon*, $C_9H_6N.NH.N : C(CH_3).CO_2H$, F. 185°, bildet einen hellroten, krystallinischen Nd., der in W. löslich ist, beim Trocknen Krystallwasser verliert und eine gelbe Farbe annimmt. Beim Kochen mit konz. HCl tritt Indolkondensation ein, und es entsteht *ana-Chinindol-α-carbonsäure* (II), gelbe Nadeln, welche sich bei 300° zersetzen. Das *Acetonhydrazon* des ana-





Chinolinhydrazins hat F. 138—140°; das *Benzaldehydhydrazon*, F. 194°. Das *ana-Chinolinmethylpyrazolon*, $C_9H_6N.N<\begin{matrix}N=C.CH_3\\CO-CH_2\end{matrix}$, aus dem Hydrazin und Acetessigester bereitet, hat F. 186°. (JCh. **61**. 782—88. Oktober. Cambridge.) BODL.

Peter Knudsen, *Über Einwirkung von Brom auf Aldehydcollidin*. Durch Erhitzen der Base mit der berechneten Menge konzentrierter HCl und Brom bei 100° entsteht *β-Bromäthyl-α-pikolin*, $CH_3.C_5H_3N.CHBrCH_3$, dessen Pikrat bei 157° schm. Beim Kochen des Pikrats mit W. entsteht das bei 164° schm. Pikrat des *α-Pikolyl-β-methylalkins*, $C_{14}H_{14}N_4O_8$, die Base selbst, $CH_3.C_5H_3N.CHOH.CH_3$, Öl, K. 240° unt. Zers. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht α-Methylnikotinsäure, mit CrO_3 in verd. Essigsäure ein Keton, dessen Oxim $C_8H_{10}N_2O$ aus verd. A. in bei 182° schm. Stäbchen krystallisiert. (B. **25**. 2985—89. 24/10. [1/10.] Berlin. Lab. der tierärztl. Hochsch.) WAGNER.

Zd. H. Skraup, *Umwandlung der Chinaalkaloide in Isomere*. KÖNIGS wies nach, daſs Halogenwasserstoffadditionsprodd. des Cinchonins mit alkoholischer KHO teilweise wieder Cinchonin, zum Teil aber auch das isomere Isocinchonin liefern. Cinchonidin wird vollständig in *β-Cinchonidin* umgewandelt. Spaltet man HJ durch $AgNO_3$ ab, so entsteht aus Cinchonin wenig Isocinchonin und vorwiegend eine neue Base, β-Cinchonin. Aus Cinchonidin wird hierbei *γ-Cinchonidin* gewonnen. Die

HJ-Verb. des β-Cinchonins giebt mit KHO oder $AgNO_3$ wesentlich β-Cinchonin neben etwas Isocinchonin, die des Isocinchonins mit KHO wenig Isocinchonin und hauptsächlich γ-Cinchonin. Voraussichtlich handelt es sich um geometrische Isomerie.

Die Chininjodwasserstoffverb. giebt mit KOH annähernd gleiche Mengen von Chinin und zwei neue Basen, *Pseudochinin* und *Nichin*, mit Ag-Salzen vorwiegend Nichin. Pseudochinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, ist dem Chinin isomer, hat F. 191° und scheint unrein als *Isochinin* von LIPPMANN und FLEISSNER beschrieben zu sein. Nichin hat die Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2$ oder wahrscheinlicher $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Neben Nichin entsteht ein aldehydartiger Körper, jedenfalls Formaldehyd. Aus der HJ-Verb. des Pseudochinins entsteht wieder Chinin, Pseudochinin und Nichin, wahrscheinlich ist sie mit der des Chinins identisch; die des Nichins liefert Nichin und das isomere Isonichin. (B. **25**. 2909—12. 24/10. [9/8.] Graz.Univ.-Lab.) WAGNER.

G. Merling, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidinbasen.* WOLFFENSTEIN's Abhandlung **92**. II. 793 über die Oxydation des Piperidins mit H_2O_2, veranlafst Vf., mitzuteilen, dafs er hoffte, W. durch H_2O_2 an doppelt gebundenen C anzulagern, so wie beim Übergang der Nitrile in Säureamide. Aus Tropidin sollte so Tropin oder ein isomeres entstehen. Es entsteht aber eine Base $C_8H_{15}ON$, analog aus anderen Piperidinbasen. Es tritt also Hydroxylierung ein. Da das aus Hydrotropidin entstehende Oxyhydrotropidin verschieden von Tropin und ψ-Tropin ist, kann das O-Atom nicht in die β- oder γ-Methylene eingetreten sein. Nimmt man dies für alle Basen an, so müfsten α-Oxybasen vorliegen, was wenig wahrscheinlich ist, weil beim Erhitzen mit konz. HCl kein W. abgespalten wird oder Verbb. der Form $OH.CH_2.N<$. Hierfür spricht auch die Thatsache, dafs sekundäre Piperidinbasen nicht hydroxliert werden. Oxydihydrobenzyldimethylamin wird, auch hydroxyliert. Beschrieben sind: *Oxytropidinplatinchlorid*, $(C_8H_{15}ON.)_2H_2PtCl_6$, orangegelbe Blätter aus h. W., F. 22° unter Zers.; *Oxytropinplatinchlorid*, $(C_8H_{15}O_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangegelbe Tafeln; *Oxyhydrotopidinplatinchlorid*, $(C_9H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$, orangegelbe Prismen, F. 228° unter Zers.; *Oxymethyl-α-pipekolinplatinchlorid*, $(C_6H_{12}N.CH_2OH)_2H_2PtCl_4 + 2H_2O$; *Oxymethyl-$\beta$-pipekolinplatinchlorid*, $(C_7H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$, orangerote Prismen, F. 196—197° unt. Zers.; *Oxymethylpiperidinplatinchlorid*, $(C_6H_{13}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangerote Prismen aus h. W., F. 194° u. Zers.; *Oxydihydrobenzyldimethylaminplatinchlorid*, $(C_9H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$, blafsgelber Nd. (B. **25**. 3123—27. 24/10. [12/10.] Hannover.) WAGNER.

A. H. Allen, *Versuche über die Alkaloide des Thees.* Kleine Mengen von Caffeïn sublimieren schon bei Wasserbadtemperatur; bei 120° sublimieren in 2 Stunden 0,32% u. nach 29 Stunden 19,42% der Base. Das resublimierte Caffeïn schm. bei 231,5° C. und erstarrt bei 223° C., beim Verdampfen wss. Caffeïnlsg. konnten keine Verluste beobachtet werden. Alkalien zers. das Caffeïn in CO_2 u. Caffeïdin, welches letztere sekundäre Zers. in Methylamin, NH_3, Methylamidoessigsäure, Ameisensäure u. CO_2 erleidet. Daher sind die meisten der bisher zur Best. des Caffeïns angegebenen Verff. wertlos. Auch vermögen die gebräuchlichen Extraktionsmittel, Chlf. u. A., nicht das gesamte Caffeïn zu lösen, da die im Thee vorhandene Gerbsäure einen Teil desselben zurückhält. Man verfährt folgendermafsen:

6 g fein gepulverter Tee werden mit 500 g W. am Rückflufskühler 6—8 Stunden gekocht; man filtriert, wäscht bis 600 ccm Filtrat nach, fällt in Siedehitze mit 4 g Bleiacetat und erhitzt am Rückflufskühler weitere 10 Minuten. Ist die Abkochung noch nicht ganz farblos, so wiederholt man die Operation unter weiterem Zusatz von Bleiacetat; dann filtriert man, dampft 500 ccm des Filtrates auf 50 ccm ein, fällt das Blei mit Natriumphosphat, filtriert und engt auf 40 ccm ein. Das Extrakt wird vier bis fünf Mal mit Chlf. ausgewaschen und die Chloroformlösung eingedampft.

Das erhaltene Caffeïn ist schneeweifs. Auf diese Weise wurde in Theesorten der Theïngehalt wie folgt ermittelt:

Assamthee (ganze Blätter) (Pekoe) . . .	4,02%	Caffeïn
Assamthee (zerkleinerte Blätter) (Pekoe) .	4,02 „	„
Ceylonthee (ganze Blätter) (Pekoe) . . .	3,85 „	„
Ceylonthee (zerkleinerte Blätter) (Pekoe) .	4,03 „	„
Javapekoe	3,75 „	„
Moning, schwarzes Blatt	3,74 „	„
Moyonne (Gunpowder)	2,89 „	„
Natal Pekoe Souchong	3,08 „	„
Kaisow (rotes Blatt)	3,04 „	„
Mittlere schwarze Theesorten . . .	3,06—4,02 „	„

(PTr. **23**. 213; ChZ. **16**. Rep. 297—98. 22/10.) PROSKAUER.

H. Helbing und **F. W. Passmore**, *Eukalyptusöl*. Die Vff. haben von neuem Proben von Eukalyptusöl untersucht u. dabei die Erfahrungen ihrer ersten Unterss. über diesen Gegenstand (**92**. II. 179) nach einer Modifikation bestätigt gefunden. Die erste Forderung, die an ein medizinisch zu verwendendes Öl zu stellen ist, bleibt die eines genügenden Eukalyptolgehaltes, die zweite Forderung ist die der Abwesenheit reizender Körper, insbesondere aldehydischer Natur. Zur Feststellung des Eukalyptolgehaltes wurde wiederum die fraktionierte Destillation und die Abscheidung aus den zwischen 170—190° siedenden Anteilen durch Abkühlen, event. unter Zusatz kleiner Eukalyptolkryställchen durchgeführt.

Die Vff. teilen die Untersuchungsresultate zweier physikalisch unterschiedlicher Öle mit. Von diesen ergab Probe A. (bei 200 mm 0,3 rechtsdrehend; spez. Gew. 0,9132) 86,2% zwischen 170 u. 190° siedende Anteile, und zwar:

Siedep. zwischen	Prozente	Eukalyptol in Anteilen. Prozente	Eukalyptol in Öl. Prozente
170—173° C.	11,4	—	—
173—175° „	24,1	13,7	3,3
175—178° „	22,5	47,5	10,7
178—185° „	20,1	62,4	12,55
185—190° „	8,1	70,6	5,8
			32,35

Da nun aber die beim Abkühlen der einzelnen Fraktionen übrig bleibenden flüchtigen Teile noch Eukalyptol enthalten konnten, so wurden dieselben zusammengegossen u. einer erneuten Fraktionierung unterworfen, deren zwischen 170—175° (a), resp. 175—190° (b) übergehenden Anteile noch so viel Eukalyptol abschieden, dafs im Falle a nach Prozenten des Öles 3,95, im Falle b 4,9% gesammelt wurden. Im nunmehrigen Rückstande konnte kein Eukalyptol mehr nachgewiesen werden; der Gesamtgehalt des Öles an letzterem aber betrug nunmehr 32,35 + 3,95 + 4,9 = 41,2%.

Der Rückstand der Fraktion zwischen 170—175° war linksdrehend und bestand aus Linkslimonen u. inaktivem Dipenten. Die höher siedenden Rückstände bestanden aus rechtsdrehendem Pinen u. waren frei von Aldehyden, resp. hustenreizenden Substanzen. Die über 190° siedenden Teile des Öles waren Polyterpene und Ester von dem charakteristischen Geruch des Öles.

Probe B (bei 200 mm 1,1° linksdrehend; spez. Gew. 0,9134) ergab 85,9 zwischen 170—190° siedende Anteile und in ihnen insgesamt 40,6% Eukalyptol. Von diesem wurden gefunden in den Anteilen zwischen:

	Eukalyptol im Anteil	Eukalyptol im Öl
173—175° C.	5,4	1,2
175—178° „	15,2	3,95
178—185° „	4,6	9,55
185—190° „	50,6	4,7.

Waren hier insgesamt nur 19,4% des Öles als Eukalyptol identifiziert, so ergaben wiederum die Rückstände in zwei Fraktionen a. (zw. 173—175° siedend) 9,9% und b. (zw. 175 u. 190° siedend) 11,3%, so daſs der Gesamtgehalt des Öles an *Eukalyptol* sich damit auf 40,6% stellt. Im übrigen zeigten die einzelnen weiteren Anteile sich gleich denen der Probe A. (ApZ. **7**. 546.) ARENDT.

L. Spiegel, *Über die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin.* II. (I. **92**. II. 50.) Durch 10 malige fraktionierte Krystallisation aus A. wurde ANDERLINI's Cantharidphenylhydrazon, F. 238°, rein erhalten und die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ bestätigt. Auch der bei 194° schm. Körper wurde durch 15 malige fraktionierte Krystallisation aus verd. A. frei von Cantharidin erhalten und wird als *Cantharidphenylhydrazonhydrat*, $C_{16}H_{20}N_2O_4$, bezeichnet. Durch Kochen mit Phenylhydrazin wird daraus Cantharidphenylhydrazon erhalten, ebenso durch Kochen mit Anilin und alkoholischem KHO oder durch Erhitzen der trockenen Substanz auf 120°. Die Konstitution des Hydrats drückt Vf. durch $C_9H_{12}O_3$: $C<^{OH}_{NH.NH.C_6H_5}$ aus. In der Kälte scheint Phenylhydrazin das Cantharidin in das *Cantharidinsäurephenylhyrazid*, $C_9H_{12}O<^{COOH(NH.NH.C_6H_5)}_{CO}$ überzuführen. (B. **25**. 2956—60. 24./10. [1./10.] Berlin. pharmakol. Inst.) WAGNER.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von m-Amidobenzaldehyd in wässeriger, saurer Lösung.* Während die Darst. von m-Amidobenzaldehyd durch Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd nur sehr schwer gelingt, kann die Disulfitverb. des m-Nitrobenzaldehyds leicht reduziert werden. Diese Reduktion erfolgt schon durch überschüssiges Disulfit, leichter durch Einw. von verd. Mineralsäure und Eisen oder Zink oder durch Eisenvitriol und Alkali. Die Reaktionsflüssigkeit wird nach dem Ansäuern bis zur Entfernung der schwefligen Säure gekocht, wobei eine saure Lsg. von m-Amidobenzaldehyd erhalten wird. Aus dieser läſst sich durch Alkali der m-Amidobenzaldehyd nicht als solcher, sondern nur in Form eines inneren Kondensationsprod. von der Zus. C_7H_5N abscheiden. Dasselbe liefert mit Mineralsäuren die Salze des m-Amidobenzaldehyds; mit Säuren u. tertiären Basen entstehen m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethane. (Pbl. **13**. 638. DRP. 62 950. 23/6. 91.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von Anilidoisonaphtylrosindulin.* Das in der Patentschrift Nr. 62 179 beschriebene Anilidoisonaphtylrosindulin läſst sich auch in der Weise darstellen, daſs man zwei Moleküle Benzolazophenyl-α-naphtylamin unter sich kondensiert. Man erreicht dies durch Erhitzen des Azokörpers in 2 Tln. Phenol auf 120—150°. Das Reaktionsprod. wird mit Natronlauge, A. und Salzsäure ausgekocht, wobei das Anilidoisonaphtylrosindulin in glänzenden Nadeln zurückbleibt. (Pbl. **13**. 638. DRP. 63 181. 22/7. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von künstlichem Indigokarmin.* Während konzentrierte, sowie monohydratische Schwefelsäure Phenylglykokoll nicht wesentlich verändert, entsteht bei Anwendung von anhydridhaltiger Schwefelsäure aus diesem Körper mit Leichtigkeit Indigo, bezw. dessen Sulfosäuren.

Zur Darst. wird ein Teil Phenylglykokoll mit der 20-fachen Menge Sand verrieben und in die 20-fache Menge rauchende Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt eingetragen, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches 30° nicht überschreiten darf. Die gelbe M. wird nach dem Verd. mit konz. Schwefelsäure auf Eis gegossen und aus der nunmehr grünblau gefärbten Lsg. das Indigokarmin durch Kochsalz ausgefällt. (Pbl. **13**. 638. DRP. 63 218. 9/12. 90.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Farbstoffen der Indigoreihe.* Nach dem durch das Patent Nr. 54 626 u. dessen Zusätzen geschützten Verf. kann auch das Äthyl-p-tolylglykokoll in einen Indigofarbstoff umgewandelt werden. Dasselbe wird entweder durch Äthylieren des p-Tolylglykokolls oder durch Einw. von Monochloressigsäure auf Monoäthyl-p-toluidin als ein dickes, gelbliches Öl erhalten. Der durch rasches Erhitzen mit Ätzalkalien auf 350° daraus dargestellte Indigofarbstoff ist in kaltem Anilin u. in A. ziemlich löslich; die Küpenfärbungen auf Baumwolle, sowie die Färbungen seiner Sulfosäure auf Wolle zeigen etwas grünere Nuancen, als die entsprechenden mit gewöhnlichem Indigo hergestellten. (Pbl. **13**. 676. DRP. 63 309. 10/3. 91. — IV. Zus. Pat. zu 54 626. 6/5. 90.; C. **91**. I. 560 u. III. Zus. Pat. zu 61 711; C. **92**. II. 144.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Farbstoffen der Indigoreihe.* Das in der Patentschrift Nr. 54 626 und deren Zusätzen beschriebene Verf. zur Darst. von Farbstoffen der Indigoreihe aus Glykokollderivaten kann in der Weise verbessert werden, dafs man der Alkalischmelze $^1/_4$—$^1/_2$ des angewendeten Alkalis an gebranntem Kalk zusetzt. Die Rk. verläuft auf diese Weise glatter, unter gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute an Farbstoff. (Pbl. **13**. 676. DRP. 63 310. 10/3. 91. — V. Zus. Pat. zu 54 626. 6/5. 90.; C. **91**. I. 560. u. IV. Zus. Pat. zu 63 309 vorstehend.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Überführung tetraalkylierter Rhodamine in gelbstichigere, minder alkylierte Farbstoffe.* Die verschiedenen tetraalkylierten Rhodamine liefern beim Erhitzen für sich oder mit salzsaurem Anilin oder anderen, die Abspaltung der Alkylgruppen begünstigenden Substanzen neue in W. ll. Farbstoffe, welche sich von den tetraalkylierten Rhodaminen insbesondere durch gelbere Farbentöne unterscheiden, und aus diesen durch eine partielle Abspaltung von Alkyl hervorgegangen sind. Zur Darst. werden z. B. 3 kg salzsaures Tetraäthylrhodamin (der Phtalsäurereihe) ca. 3 Stdn. auf 230—235°, oder mit 3 kg salzsaurem Anilin ca. $1^3/_4$ Stde. auf 185—190° erhitzt. An Stelle von salzsaurem Anilin können auch salzsaures o- und p-Toluidin, α- oder β-Naphtylamin, Phenol, Naphtalin, Chlorzink, Salmiak, Schwefelsäure oder Salzsäure zur Anwendung kommen. (Pbl. **13**. 676. DRP. 63 325. 30/7. 91.)

Notizen.

F. Heine, Kloster Hadmersleben, *Bericht über vergleichende Anbauversuche mit verschiedene Kartoffelsorten im Jahre 1890.* (ZSp. 1890. 108—21.; Bied. **21**. 450 bis 460.)

A. Nowoczek, *Komparative Kulturversuche mit verschiedenen Rübenvarietäten.* (Bied. **21**. 249—50. Bericht über die Resultate der im Jahre 1890 durchgeführten komparativen Kulturversuche mit verschiedenen Rübenvarietäten. Kaaden 1791. Zehn Seiten.

W. A. Henry, *Fütterungsversuchemit Molken.* (Bulletin Nr. 27. der landwirtsch. Versuchsstation zu Wisconsin, April 1891. — Experiment Station Record., Vol. III, Nr. 1, Aug. 1891, 48—50; Bied. **21**. 101—4.)

C. A. Goessmann, *Fütterungsversuche mit Lämmern.* (Bulletin Nr. 37 der landwirtsch. Versuchsstation in Massachusetts. Juli 1890 1—8; Bied. **21**. 96—100.)

Schluſs der Redaktion: den 8. November 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. **No. 22.** **30. November.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. F. Eykman, *Refraktometrisches.* Wegen der früher von dem Vf. gefundenen großen Differenzen in den optischen Konstanten bei mehreren isomeren aromatischen Propenylderivaten (**90**. I. 901) erschien es wünschenswert, auch die von MERLING (**92**. I. 90) dargestellten Isomeren einer optischen Unters. zu unterziehen. Es ergab sich, daß die gefundenen Molekularrefraktionen in ausgezeichneter Übereinstimmung stehen mit den für die MERLING'schen Formeln berechneten. Für die Berechnung wurden für N die Werte 5,35 und 2,87 eingesetzt, der letztere, wenn N an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Es kommen demnach den untersuchten Körpern die folgenden Konstitutionsformeln zu:

$C_6H_{13}N$

Piperidin
$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH$

Methylpiperidin
$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N.CH_3$

Methyl-α-methylpyrrolidin
$CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N.CH_3$

$C_6H_{13}N$

$\alpha\alpha_1$(2,5)Dimethylpyrrolidin
$\begin{matrix}CH_2-CH(CH_3)\\|\\CH_2-CH(CH_3)\end{matrix}>NH$

Butallylmethylcarbinamin
$CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)NH_2$

$C_7H_{15}N$

Methyl-α-pipecolin
$\begin{matrix}CH_2-CH(CH_3)\\|\\CH_2-CH_2-CH_2\end{matrix}>N.CH_3$

Methyl-$\alpha\alpha_1$-dimethylpyrrolidin
$\begin{matrix}CH_2-CH(CH_3)\\|\\CH_2-H(CH_3)\end{matrix}>N.CH_3$

$C_7H_{15}N$
Dimethylpiperidin
$CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$

$C_8H_{17}N$
Pentallylcarbindimethylamin
$CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$

$C_8H_{17}N$
Butallylmethylcarbindimethylamin
$CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_2)N(CH_3)_2$.

$C_9H_{15}N$

α-Methyltropidin
$CH<\begin{matrix}CH-CH_2\\CH=CH\end{matrix}>CH.CH_2N(CH_3)_2$

β-Methyltropidin
$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH=CH\end{matrix}>C:CH.N(CH_3)_2$.

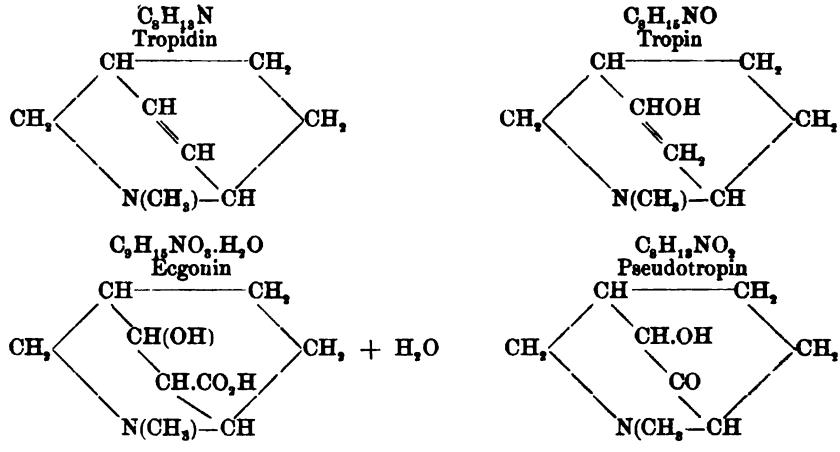
C_6H_{10}

Diallyl, K. 60—61°
$CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$

Diallyl, K. 83°
$CH_3.CH_2:CH.CH:CH.CH_3$

C_7H_8
Tropiliden
$CH_2:C<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH=CH\end{matrix}>CH$

$C_7H_{10}O$
Tropilen
$COH.CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH=CH\end{matrix}>CH_2$



Es ergiebt sich aus den Versuchen, daſs Körper, welche eine Ringschlieſsung enthalten, auch dann sich optisch wie gesättigt verhalten, wenn diese Ringschlieſsung mittels eines Stickstoffatoms erfolgt. Auch die *Molekulardispersionen* sind bei den Isomeren mit Doppelbindung höher, als bei denen mit Ringbindung und in beiden Reihen am höchsten, wo der Stickstoff mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen zusammenhängt. Auch die Molekularvolume sind bei den Isomeren mit Doppelbindung gröſser als bei denen mit Ringbindung, so daſs die Refraktion, Dispersion und Molekularvolume parallel verlaufen, während bei den früher untersuchten Allyl- und Propenylbenzolderivaten die reziproken Werte der Molekularvolume, die Dichten, mit Dispersion und Refraktion steigen oder fallen. Letzteres findet bei den beiden Diallylen und Methyltropidinen sowie beim Tropiliden im Vergleich zu Toluol statt. Beim Tropidin, Tropin u. Ecgonin sind die gefundenen Molekularrefraktionen wesentlich niedriger als die berechneten, u. wenn man aus ersteren die Atomrefraktion des Stickstoffes berechnet, so erhält man statt 5,35, resp. 4,08, 3,68 u. 2,81. Da diese drei Körper nach MERLING eine doppelte Ringbindung enthalten, so kann wohl die niedrige Atomrefraktion des Stickstoffes hierauf zurückgeführt werden. Für das *Pseudotropin* ergaben sich groſse Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten als für letztere die LADENBURG'sche Formel $C_8H_{15}NO$ zu Grunde gelegt wurde, u. erst die Einführung der MERCK'schen Formel (vgl. SCHMIDT **91**. II. 704) führte zur Übereinstimmung. Für das *Acetonylaceton* stimmen die gefundenen Werte gut auf die Keton- und gar nicht auf die Oxyallylformel. (B. **25**. 3069—79. 5/10. Amsterdam.) BODLÄNDER.

H. M. Vernon, *Über die Reaktionen von Ferrisalzen mit Sulfocyaniden.* Ohne die Verss. von MAGNANINI (**91**. II. 613), die dem Vf. unbekannt geblieben zu sein scheinen, zu berücksichtigen, berichtet derselbe über kolorimetrische Bestimmungen der Menge des bei der Rk. zwischen Ferrisalzen u. Rhodaniden entstehenden Ferrirhodanids. Es wurde 1 Äquivalent Rhodankalium mit 1, 2, 4, 7, 11, 18, 30, 100 Äquivalenten Ferrichloridlsg. vermischt, und von jeder Mischung die Farbenstärke bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Der Vf. nimmt an, daſs nach dem Gesetz der Massenwirkung für jedes Mischungsverhältnis der Bruch:

$$\frac{1}{D} \times \frac{a}{A-a}$$

konstant sein muſs, wenn D die Verdünnung, A die Färbung bei unendlich groſser

Konzentration und a die bei der Verdünnung D beobachtete Farbenstärke bedeutet. Wenn für A die Werte eingesetzt werden:

$\frac{1}{6}\,Fe_2Cl_6$ / KCN =	1	2	4	7	11	18	30	100
A =	450	400	365	300	255	250	240	230

so ist für jede Reihe zwischen Verdünnungen von 40—2400 l der Wert jenes Bruches nahezu konstant. Bei unendlicher Konzentration, d. h. bei Wegfall des dissociierenden Einw. des W. würde die durch den Wert A ausgedrückte Menge des entstehenden Eisenrhodanids sinken, je mehr Äquivalente Eisenchlorid auf ein Mol. Rhodankalium vorhanden sind. Der Vf. schreibt dieses der Bildung von basischen Salzen von geringer Farbstärke zu. Verss., in welchen ein Überschufs von Rhodankalium angewandt wurde, wurden gleichfalls angestellt, aber deren Ergebnisse teilt der Vf. nicht mit, „weil die Zahlen keine Bestätigung des Gesetzes der Massenwirkung liefern."

In ferneren Verss. hat der Vf. die Färbungen mit einander verglichen, die bei den Rkk. verschiedener Rhodanide mit Ferrichlorid oder mit anderen Ferrisalzen entstehen. Es liefs sich die Färbung, die bei jeder Rk. auftritt, darstellen, als das Prod. aus zwei Faktoren, deren einer der Säure, deren anderer der Base zukommt, die aufser Rhodanwasserstoff und Eisenoxyd bei den Rkk. zugegen sind. Die Faktoren betragen, bezogen auf HCl = 100 und KOH = 100 für:

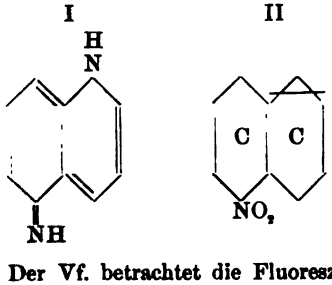
HNO_3	H_2SO_4	Weinsäure	Essigsäure
101,7	66,2	41,5	18,8

NH_3	NaOH	LiOH	$Ca(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
92,4	84,9	58,1	70,9	73,8.

Diese Zahlen vergleicht der Vf. mit dem Leitungsvermögen der Säuren u. Basen und dem Einflufs derselben auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Methyl- u. Äthylacetat, ohne mehr als sehr entfernte Ähnlichkeiten der drei Reihen zu erhalten. — Bei Temperaturerhöhung nimmt die Färbung der Lsgg. von Rhodaniden mit Ferrisalzen einbasischer Säuren ab, die Färbung der Lsgg. von Rhodaniden mit Ferrisalzen zweibasischer Säuren nimmt zu. (ChN. **66**. 177—79. 191—93. 202—3. u. 214—15.)

BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der Farbe. Notiz über das Auftreten von Farbe in Chinolinderivaten und von Fluoreszenz in Chininsalzen* (vergl. **92**. II. 145). Von den von DUFTON (**91**. II. 866) untersuchten Verbindungen sind die Nitrochinoline wahrscheinlich farblos und erhalten die schwachgelbe Farbe nur durch Spuren von beigemengtem Chinolinol (Als—inole werden die von N-haltigen ringförmigen Verbb. abgeleiteten -ole bezeichnet). Von den o-Chinolinderivaten ist nur das Brenztraubensäurehydrazon gefärbt, und dieses wahrscheinlich infolge beginnender Zers. Die ana-Derivate sind meist gefärbt, und dies rührt vermutlich davon her, dafs diese eine chinonartige Struktur annehmen können, welche man den o-Verbb. nicht zuschreiben kann. So hat das ana-Amidochinolin wahrscheinlich die Struktur I, das ana-Nitrochinolin die Struktur II. Die zentrische Struktur des Chinolins (ausgedrückt durch den Buchstaben C) bleibt im Nitroderivat erhalten, während das Amidoderivat die „Äthenoid"-Struktur eines o-Chinons besitzt. (Der wagerechte Strich in Formel II soll nach einem früheren Vorschlage des Vfs. den Buchstaben N ersetzen.)



— Der Vf. betrachtet die Fluoreszenz als „Anfang der Farbe" und glaubt, dafs die

Oxysalze des Chinins deshalb fluoreszieren, weil sie unbeständiger sind, als das Chlorhydrat und leichter aus der nicht fluoreszierenden zentrischen Struktur in die fluoreszierende Äthenoidstruktur durch isodynamische Umlagerung übergehen können. (JCh. **61**. 789—90. Oktober.) BODLÄNDER.

Berthelot und **Matignon**, *Bildungswärme des Hydraxins und der Stickstoffwasserstoffsäure.* (An. [6.] **27**. 289—303. — C. **92**. I. 165.) ARENDT.

Berthelot und **Matignon**, *Bildungs- und Verbrennungswärme der Nitrobenzole.* (An. [6.] **27**. 304—10. — C. **91**. II. 520.) ARENDT.

Berthelot und **Matignon**, *Verbrennungs- und Bildungswärme des Alkohols, der Ameisensäure und Essigsäure.* (An. [6.] **27**. 310—19. — **92**. II. 65.) ARENDT.

Gärungschemie und Bakteriologie.

St. Jentys, *Einfluſs des Harns auf die Bildung und Abgabe von Ammoniak während der Fermentation fester tierischer Ausleerungen.* Die Ggw. des Harnes scheint die Umwandlung der in den festen Ausleerungen der Tiere enthaltenen stickstoffhaltigen Verbb. in NH_3 nicht zu begünstigen. Die Verflüchtigung des letzteren während der Fermentation der gemischten Exkremente hängt von dem Verhältnis zwischen den Mengen der festen Ausleerungen und des Harns ab; je mehr letzterer überwiegt, um so reichlicher wird die Abgabe an NH_3. Die festen Exkremente vermindern im Zustande der Zers. bis zu einem gewissen Grade die Verflüchtigung des durch die Fermentation des Harns entstehenden NH_3-Stickstoffes, indem sie ihn sowohl durch die sauren Prodd. ihrer Zers., wie auch durch niedere Organismen binden. Es ist auch möglich, daſs der Grad der Verd. des Harns gleichfalls einigen Einfluſs auf den Austritt des NH_3 hat, u. daſs letzteres vollkommen gebunden werden kann, wenn die Quantität Harn im Verhältnis zu den festen Exkrementen eine bestimmte Grenze nicht überschreitet. (Anz. Akad. Wiss. Krakau. 1892. 310; ChZ. **16**. Rep. 298. 22/10.) PROSKAUER.

E. Duclaux, *Über die antiseptische Wirkung der Ameisensäure.* Die Ameisensäure vermag nicht nur das Wachstum der Schimmelpilze und Hefen, wie dies an Penicillium glaucum, Aspergillus niger, Botrytis bassiana, an Saccharomyceten, Tyrothrix tenuis uud geniculatus nachgewiesen wird, zu hemmen, sondern auch dasjenige pathogener Bakterien. Eine Bouillon, die pro Liter 60 mg Ameisensäure enthielt, lieſs Milzbrand, den Pyocyaneus und Hühnercholera nicht gedeihen; der Streptococcus pyogenes vertrug nicht 160 mg Ameisensäure. Ähnlich verhielt sich Weinsäure, die schon bei 50 mg auf die Milzbrandbacillen wachstumshemmend wirkte, beim Pyocyaneus dies jedoch erst in einer Menge von 120 mg that. Hühnercholera ging schon bei 50 mg zu Grunde, und der Streptoc. pyogenes vertrug selbst 200 mg davon. (AIP. **6**. 593—99.) PROSKAUER.

Siedler, *Zum Nachweis des Cholerakeimes im Trinkwasser.* Der Nachweis der Cholera- und Typhusbacillen ist äuſserst schwierig. Nach Vf. ist der Nachweis des Typhusbacillus im W. nach den neueren Methoden jetzt möglich — (eine Ansicht, welche aber nicht richtig ist. D. Ref.). Schwieriger steht es mit demjenigen der Cholerabacillen, welche weniger widerstandsfähig anderen Mikroorganismen gegenüber sind. Vor allem gilt dies für sehr keimreiches W., da die in solchem W. vorhandenen peptonisierenden Keime die übrigen auf den Plattenkulturen bald überwuchern und vernichten. Als besonders geeignet betrachtet Vf. das Verfahren von HEIM (**92**. II. 725), dessen Versuchsresultate er wiedergiebt. Er stellt es als

Bedürfnis hin, daſs die Apotheker bakteriologisch geschult werden und sich das zu bakteriologischen Untersuchungen nötige Inventar zulegen sollten. (ApZ. 7. 538. 22/11.)
PROSKAUER.

Verhalten *der Cholerabacillen auf frischen Früchten, einigen Genuſs- und Nahrungsmitteln.* Da unsere Nahrungsmittel bei der Verbreitung der Cholera eine hervorragende Rolle spielen, diese Gegenstände in choleraverseuchten Orten leicht infiziert werden können, so hat das Kais. Gesundheitsamt Verss. anstellen lassen, wie sich die Cholerabacillen auf der Oberfläche und dem Fleische frischer Früchte, ferner in Getränken etc. verhalten. Ausführlich sollen die Resultate noch in AGes. mitgeteilt werden. Bei Früchten wurden folgende Beobachtungen gemacht:

	Säuregehalt in % Apfelsäure	Cholerabacillen tot in		Säuregehalt in % Apfelsäure	Cholerabacillen tot in
Süſse Herzkirschen	0,38	3—7 Tgn.	Pflaumen . . .	1,24—1,29	6Stdn.bis 4 Tagen
Saure Kirschen .	0,67	3 Stdn.	„ sehr groſse	0,86	6 Stdn.
Erdbeeren . . .	1,20	1 Tag	Heidelbeeren . .	0,24	3 Stdn.
Johannisbeer., weiſs	2,48	1 Stde.	Preiſselbeeren . .	2,33	2 Stdn.
„ rot	2,65	1 Stde.	Äpfel	0,83	6 Stdn.
Himbeeren . . .	1,38	1 Stde.	Gurke I. . . .	sehr	5 Tagen
Stachelbeeren . .	1,89	24 Stdn.	„ II. . . .	schwach	7 Tagen
Italien. Pfirsiche .	0,89	5 Stdn.	„ III. . . .	sauer	
Reineclauden . .	1,03	24 Stdn.			
Aprikosen . . .	1,40	20 Stdn.			
Birnen I. . . .	0,13	4 Tagen			
„ II. . . .	0,32	2 Tagen			
„ III. . . .	0,31	5 Tagen			
„ IV. . . .	0,25	5 Tagen			
(nach 4Tgn. verfault)					

Vorstehende Zusammenstellung gilt für Zimmertemperatur; bei 37° C. waren die Cholerabacillen schon abgestorben: auf dem Fleische von süſsen Herzkirschen in 6 Stdn., von Reineclauden in 20 Stdn., von Birnen I. in 2 Tagen, von Birnen II. in 5 Stdn., von Birnen III. in 4 Tagen, von Birnen IV. in 4 Tagen, von Pflaumen in 6 Stdn. bis 2 Tagen, von Gurke I. in 4 Tagen, von Gurke II. in 4 Tagen und von Gurke III. in 3 Tagen. — Die übrigen Früchte verhielten sich auch hier, wie in vorstehender Tabelle angeführt.

Verhalten der Cholerabacillen

	auf der Oberfläche der Früchte im feuchten u. ausgetrockneten Zustande	auf der Oberfläche im direkten Sonnenlichte (48,7°)	
Kirschen	2 Stdn.	5 Tage	1 Tag
Stachelbeeren	—	—	1 Tag
Aprikosen	5 Stdn.	1 Tag	1 Tag
Pfirsiche	—	2 Tage	2 Tage
Groſse Pflaumen	2 Stdn.	1 Tag	1 Tag
Weiſse Johannisbeeren	1½ Stdn.	7 Tage	1 Tag
Rote Johannisbeeren	5 Stdn.	5 Tage	—
Gurken	—	6 Tage	—

In Biersorten waren die Cholerabacillen in 3 Stunden abgestorben, im Weiſswein nach 5, im Rotwein nach 15 und im Äpfelwein nach 20 Minuten, im gekochten u. erkalteten Kaffee (6% Aufguſs) nach 2, desgl. mit Zusatz von Roggen u. Cichorien nach 5, in nicht sterilisierter Milch nach 24 Stunden. Dagegen hielten sie sich in

Milch, die eine Stunde lang gekocht war, 9 Tage, im chines. Thee bei 1% Aufgufs 8 Tage, bei 2—4% Aufgufs 2 Stdn. u. im Kakao bei 1 u. 2% Aufgufs 7 Tage lang. An *Cigarren*, die am angefeuchteten Mundende infiziert waren, konnte man nach 4 Stunden Cholerabacillen nachzuweisen, nach 7 Stunden waren sie tot; in gut getrockneten Rollentabak fand nach 1 Stunde, im Schnupftabak nach 1 Tag die Abtötung statt.

Auf *Zuckerkonfekt* waren die Cholerabacillen nach 24 Stdn., auf Mandelkonfekt und Schokoladenkonfekt nach derselben Zeit, auf Bisquitkonfekt nach 24 Stdn. bis 4 Tagen abgestorben.

Auf *Fischen* verhielten sich die Bacillen folgendermafsen: auf frischen Flundern, Schellfisch und Karpfen nach 2 Tagen, auf Salz- und Räucherhering nach 24 Stdn. tot. (VGes. **16**. 812—14. 19/10.) PROSKAUER.

Forster, *Über die Einwirkung von hohen Temperaturen auf Tuberkelbacillen.* Die Verss. sollten feststellen, ob Tuberkelbacillen in Fll., wie Milch, durch Erhitzen abgetötet werden oder nicht. Tuberkulöses Material, das in Fll. verteilt ist, bleibt seine Virulenz ein durch einstündige u. noch längere Einw. von 60° 1, bezw. durch 6 Stdn. lange Einw. von 55° C. Es behält jedoch die Infektionsfähigkeit, wenn es nur 45 Minuten auf 60° oder nur 3 Stunden auf 55° erwärmt wird. Bei 50° können Tuberkelbacillen mindestens 12 Stunden lang gehalten werden, ohne dafs sie ihre Lebensfähigkeit verlieren. Noch höhere Temperaturen (70—95°) töten die Bacillen schon nach ganz kurzer Zeit (10 Min.) ab. Eine ganz kurz dauernde Einw. von hohen Temperaturen, wie sie beim Pasteurisieren der Milch zu Industriezwecken meist stattfindet, vernichtet das Leben oder die Virulenz erst bei den dem Siedepunkt des W. naheliegenden Temperaturen. Milch aus dem tuberkulös veränderten Euter einer perlsüchtigen Kuh verlor schon durch eine Minute langes Erwärmen auf 95° ihre Virulenz, aber nicht durch das gleich lange Erhitzen auf 80°. (Hyg. Rundsch. **2**. 869—72. [25/6.*] 15/10. Amsterdam. Niederl. Akad. d. Wissensch.) PROSKAUER.

Arminius Bau, *Beiträge zur Physiologie der Monilia candida.* Die Monilia cand. vermag Invertin nicht abzuscheiden und Maltose und Rohrzucker als solche zu vergären. In Bierwürzen erzeugt sie eine im Beginn ziemlich lebhafte, dann schleppend verlaufende Gärung, die in hoch konz. Würzen hinter derjenigen der Sacchar. cerevisiae zurückbleibt, in schwächer konz. aber weiter als die Hefe geht. Ein Extraktgehaltvon 9—10%, ein Maltosegehalt von ca. 7—8% bezeichnet die Grenze. Die Gärung wird durch flüchtige Stoffwechselprodukte beeinträchtigt. In Würzen von höherem Extraktgehalt können dieselben die Gärung völlig zum Stillstand bringen. Werden sie aber verdünnt oder durch Dest. entfernt, so wird die Gärung durch Monilia weitergeführt. Es wird besonders in höher konz. Würzen zuerst nur Zucker vergoren, und nachdem dieser in der Hauptmenge verschwunden ist, werden die übrigen Kohlehydrate der Bierwürze — in geeigneter Verdünnung vollständig — verlegt. Aufser echtem Zucker vergärt Monilia Isomaltose u. (durch Diastase erzeugtes) Dextrin. Nach dem Verschwinden der Kohlehydrate bleibt in den Bierwürzen an Substanzen, welche direkt oder nach dem Invertieren mittels Salzsäure FEHLINGsche Lsg. reduzieren, die Hopfengerbsäure und der Gerstengummi zurück. In dem von den Kohlehydraten befreiten Biere äufsert Monilia noch ein lebhaftes Wachstum, ohne aber Gärung zu erregen.

Die mit Sacchar. cerev. vergorenen Biere schieden beim Kochen Eiweifsflocken aus, während Moniliabier beim Erhitzen stets blank blieb und höchstens bei starkem Eindampfen nach dem Erkalten glutintrübe wurde. Der Pilz scheint also auf Eiweifs in anderer Weise als Hefe einzuwirken. (WBr. **9**. 1185—88. 21/10.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Böttiger, *Trional als Hypnoticum.* Dem Trional kommt eine exquisit hypnotische und sedative Wirkung zu, während unangenehme Nebenwirkungen bei Einhaltung gewisser Grenzen in der Dosierung nur äufserst selten zu beobachten sind. Die schlaferzeugende Wirkung tritt meist sehr schnell, oft schon nach 15 Minuten ein. In Fällen einfacher Agrypnie genügt sehr oft schon eine einmalige Dosis von 1 g, stets die von 2 g zur Erreichung eines vollen Effektes. In Fällen leichter psychischer Erregung, Störungen des Affektes primärer und sekundärer Natur und bei Zuständen von Verwirrtheit selbst höheren Grades hat es sich gleichfalls als Hypnoticum bewährt. Selbst bei schwereren Erregungszuständen führt mehrmals 1 g Trional zur Wirkung. Als höchste erlaubte Einzeldosis können 3 g gelten. Vor dem Chloralamid hat das Trional den Vorteil einer stärkeren und zuverlässigeren Wirkung voraus; 2 g entsprechen ungefähr 3—4 g Chloralamid. Das Amylenhydrat steht dem Trional schon hinsichtlich der Wirkung näher (2 Amylenhydrat = 3 Trional), doch wird ersteres wegen seines Geschmackes nicht gern genommen. In einzelnen Fällen vermag das Trional auch das Hyoscin zu ersetzen. (Bkl. **29**. 1045—48. Psychatr. Klin. Halle.) PROSKAUER.

L. Brieger und **A. Wassermann.** *Beobachtungen über das Auftreten von Toxalbuminen beim Menschen.* NISSEN hat zuerst im zirkulierenden Blute des lebenden tetanischen Menschen einen tetanuserregenden Stoff gefunden; ebenso konnte KITASATO im keimfreien Herzblute eines an Tetanus Verstorbenen die Ggw. des Tetanusgiftes konstatieren. Vff. teilen einige Befunde von Giften mit, die sie in den auf der Höhe der Krankheit Gestorbenen und dabei von Komplikationen freien Krankheitsfällen nachweisen konnten. Zunächst handelte es sich um einen *Typhusfall;* die nach der Obduktion angestellte bakteriol. Unters. bewies eine weite Verbreitung der typhösen Infektion. Die Organe wurden mit einer Lsg. von 40 g Glycerin und 60 ccm physiolog. Kochsalzlsg. ausgezogen, keimfrei filtriert und das Filtrat mit A. gefällt. Der Nd. nochmals in W. gel. und mit 70%igem A. gefällt gab schliefslich die bekannten Eiweifsrkk. 0,1 g davon in 1 ccm W. gel. tötete Meerschweinchen bei intraperitonealer Injektion nach 3 Tagen. — Bei einem zweiten Typhusfall konnte der positive Nachweis von einer im Körper kreisenden giftigen Subst. erbracht werden. 5 ccm keimfreien Blutserums aus der Leiche tödtete entnommen ein Meerschweinchen schon nach 12 Stdn.; daraus u. aus dem Milzextrakt der Leiche konnte in der beschriebenen Weise eine giftige Subst. gewonnen werden, die in der Gabe von 0,03 g Mäuse und von 0,1 g Meerschweinchen nach 24—28 Stdn. in typischer Weise tötete. Gerade bei diesem Falle konnte man beobachten, dafs der Organismus ungemein stark vom Typhusgift überschwemmt war, während die typhöse Infektion eigentlich nur einen ganz geringen Umfang erreicht hatte.

Bei einem *Diphtheritisfalle* gelang es, das Vorhandensein der Toxalbumine zu erweisen, nachdem die Infektion (Bazillen) schon gänzlich verschwunden war. Das Blutserum eines an Diphtherie gestorbenen Knaben, nachdem die lokalen Erscheinungen sich zurückgebildet hatten, enthielt die Diphtherietoxalbumine. Aus dem Befunde wird auch die leider so häufig beobachtete Thatsache verständlich, dafs selbst im Rekonvaleszenzstadium der Diphtherie noch schwere Allgemeinstörungen u. selbst plötzlicher Tod hereinbrechen. Die Anhäufung solcher Toxalbumine im Körper kann übrigens so beträchtlich werden, dafs dadurch eine Nierenreizung zu stande gebracht werden kann und dann die Gifte durch den Urin ab-

geschieden werden, was durch den Nachweis der Toxalbumine im Urin eines Erysipelkranken konstatiert werden konnte. (Charité An. **27**. Sep. v. Vff.) PROSK.

H. Beck, *Über Pikrinexantheme.* Die Arbeit enthält die Unters. des Harns eines Phthisikers, der mit Tuberkulin und zugleich mit Pikrinsäurepillen behandelt wurde. Der gelbgrüne Urin enthielt weder Pikrinsäure, noch Pikraminsäure. Der Farbstoff gab keine Doppelverbb. mit Acridin oder mit Fuchsin. Oxydationsmittel, wie F_2Cl_6, färben ihn braun, Reduktionsmittel entfärben ihn. Während er aus dem sauren Urin durch Ae., nicht aber durch Bzl., Chlf. u. Essigäther extrahiert werden konnte, ging er in letztere Lösungsmittel hinein, wenn der Urin vorher mit verd. H_2SO_4 gekocht war. Der Farbstoff ist ferner in A. u. W. ll., hat die Eigenschaften einer Säure und färbt Wolle gelbrot. Fällt man den Farbstoff mit Bleiacetat u. zers. den Nd. mit H_2S, so wird derselbe ebenfalls reduziert. Es war nicht möglich, den Farbstoff krystallisiert zu erhalten. — Im Sputum, welches eine ausgesprochen gelbe Färbung zeigte, konntemittels der bekannten Methoden ebenfalls keine Pikrins. nachgewiesen werden. (Charité-An. **17**. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

S. Dzierzgowski und **Louis v. Rekowski**, *Untersuchungen über die Umwandlung von Nährstoffen durch die Diphtheriebacillen und über die chemische Zusammensetzung der Mikroben.* Vff. nahmen für ihre Verss. eine Lsg. von 20 g Pepton Chapoteaut (dieses enthält 51,90% in A. l. Peptone) auf 8 l. W. ohne irgend einen anderen Zusatz. Nach sechswöchentlichem Aufenthalt dieser mit Diphtheriebacillen infizierten Lsg. im Brutschrank wurde durch Chamberlandkerzen filtriert u. destilliert. Aufser einer Spur Milchsäure wurden weder flüchtige Säuren, noch aromatische Oxysäuren, noch Indol, Skatol, Leucin, Tyrosin, Cadaverin gefunden. Die Milchsäuremenge betrug als Zinksalz 0,5762 g für 1 l Bouillon. Die Albumosen des Pepton Chapoteaut werden nur wenig von den Diphtheriebacillen zersetzt, diese leben ausschliefslich von dem in A. l. Pepton des Präparates. Sie bilden daraus N- und kohlenstoffärmere, dagegen an Sauerstoff und Wasserstoff reichere Körper. Diese Art der Zers. ist vielleicht die Ursache der toxischen Wirkung der noch nicht durch den Lebensprozefs der Mikroben zers. Albumosen. Es ist wahrscheinlich, dafs diese Bakterien für ihre Existenz nicht nur N, sondern auch Kohlehydrate bedürfen; da sie die letzteren nicht in der Bouillon Chapoteaut finden, zers. sie die Albuminoide, indem sie NH_3 u. dessen Derivate abspalten und die Albumosen giftig machen. Diese Ansichten stützen sich auf die Thatsache, dafs die Giftigkeit der Kulturen mit ihrem Alter und dem Alkalitätsgrade wächst, nachher aber wieder abnimmt; wahrscheinlich fällt die Giftigkeitsgrenze mit der gebildeteten NH_3-Menge zusammen, welche letztere die giftigen Albumosen zersetzt. Die Bakterienprodukte, welche auf traubenzuckerhaltigen Nährböden sich bilden, besitzen nur schwach toxische Kraft. Unter den in A. löslichen Stoffen der Albumosen befindet sich auch eine N-frei, deren einfachste Zus. der Formel C_2H_6O entspricht.

Setzte man den Nährböden noch Traubenzucker oder Dextrin oder Glycerin oder Fette hinzu, so konnte man im ersteren Falle Bernsteinsäure, Ameisensäure, Fleischmilchsäure wiederfinden; das Dextrin und das Fett waren nicht angegriffen, vom Glycerin nur eine Spur verschwunden. Ihrer Zus. nach gleichen die Diphtheriebacillen sehr den Bakterien Erythema nodosum; sie enthalten: C 51,62%, H 8,07%, N 9,09%, Asche 8%, Äther- und Alkoholextrakt 27,20%, Cellulose und Albumin 64,80%.

Während die von BRIEGER u. FRÄNKEL u. PROSKAUER u. WASSERMANN erhaltenen Diphtherietoxalbumine eine Trübung mit Ferrocyankalium und Essigsäure lieferten, thaten dies die von Vff. erhaltenen Substanzen nicht; dies liegt wahrscheinlich daran, dafs die ersteren Peptonfleischbouillon, letztere das Pepton Chapoteaut

verwendet hatten. Aus dem gleichen Grunde haben wohl auch die Vff. 3% C und 1% Schwefel mehr in den Toxalbuminen gefunden als die vier Erstgenannten. Im allgemeinen bekennen sich die Vff. zu der Ansicht, dafs die durch A. gefällten Albumosen mechanisch die Giftstoffe mitgerissen haben. (Arbeit aus dem Inst. f. exper. Med. Petersburg **1.** Sep.-Abd. v. Vff.) PROSKAUER.

G. Hoppe-Seyler, *Über die Veränderungen des Urins bei Cholerakranken mit besonderer Berücksichtigung der Ätherschwefelsäureausscheidung.* Bei allen Cholerafällen fand Vf. im Harn starken Gehalt an Indoxyl, dessen Ausscheidung bald nachliefs und nach einigen Tagen während des mit starker Diurese einhergehenden Reaktionsstadiums verschwand. Die Vermehrung der an aromatische Substanzen gebundenen Schwefelsäure im Harn beruht stets auf der starken Indoxylausscheidung, die wieder herrührt von der vermehrten Bildung von Indol im Darmkanal. Die nach der Abnahme der Indoxylbildung noch beobachtete Vermehrung der Ätherschwefelsäuren hängt mit anderweitigen Fäulnisvorgängen im Darm zusammen. Ähnliche Vorgänge vollziehen sich beim Brechdurchfall. Häufig war im Choleraurin starke Acetessigsäurereaktion, sowie viel NH_3 zu beobachten. Beim Choleratyphoid scheint, wie dies H. QUINCKE bestätigt, eine Veränderung des normalen Verhältnisses zwischen Säuren und Basen im Blut, ähnlich wie bei Coma diabeticum, stattzufinden, es sich also um eine Säureintoxikation zu handeln. (Bkl. **29**. 1069—70. Kiel.) PROSKAUER.

Kobert, *Über Pilzgifte.* In den russischen Ostseeprovinzen kommen zahlreiche Vergiftungen durch Pilze vor, die sich in 4 Gruppen ordnen lassen: 1. Muskarinhaltige Pilze; dieselben enthalten das für Wirbeltiere höchst giftige Muskarin, dann Pilzatropin, welches die durch ersteres verengerte Pupille wieder erweitert, u. endlich Amanitin (identisch nach SCHMIEDEBERG und KOPPE mit Cholin). Im „Speiteufel" (Russula emetica Fr.) sind ebenfalls drei Alkaloide enthalten, trotzdem werden dieselben in Esthland ungefährdet dann genossen, wenn die abgekochten Pilze ausgepreſst und die Brühen abgegossen werden. — 2. Alle Lactuarisarten enthalten im Milchsafte ein brennend schmeckendes u. auf den Darmkanal wirkendes Harz, daher der Genuſs der auch sonst gebräuchlichen Lactuarisspezies nicht immer ratsam ist. — 3. Lorchel (irrtümlich auch Morchel genannt) wirkt giftig durch die mittels h. W. aus dem Pilze extrahierbare Helvellasäure.

Die schwersten Vergiftungen kommen durch den Knollenblätterschwamm (Amanita phalloides) vor, in welchem ein als Phallin benanntes Toxalbumin vorkommt. Die Symptome der Vergiftung haben Ähnlichkeit mit der akuten Leberatrophie. Katzen und Hunde wurden bei intravenöser Injektion dieses Giftes von 0,005 g pro kg Körpergewicht tödlich verletzt. Der Tod tritt nach 4—72 Stunden ein. Nach FALCK sollen 75 % der durch diese Blätterpilze erkrankten Personen sterben. Vf. meint, dafs die in den Ostseeprovinzen häufig auftretende akute gelbe Leberatrophie verschwinden würde, wenn die eſsbaren Blätterpilze (Feldchampignon, unefsbarer Musseron) genauer von dem ähnlich aussehenden giftigen Blätterpilz unterschieden würden. (Sitzb. Dorp. Naturf. Vers. **9**. Hft. 3; VNa. **7**. 215—16.) PROSKAUER.

Boinet und **Silberet**, *Ptomaine im Harn von an Morbus Basedowii Erkrankten.* Die aus dem Harn von diesen Kranken gewonnenen drei Ptomaine verursachten bei Tieren Erscheinungen, die bisweilen den bei den Pat. selbst beobachteten glichen. Sie werden nach der Art ihrer Darst. als Amyl-, Benzin- und Ätherptomaine bezeichnet und wirken auf das Herz, auf Motalität und Sensibilität, wie auf die Körpertemperatur ein. (Rev. de Med. 1892. Jan.; Ckl. **13**. 863.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Hans Schulze, *Ein neues Mineral?* In dem gelblichen, lockeren Thon der Pampa Santa Rosa bei Iquique kommt ein in lanzett- oder pfeilspitzenähnlichen Krystallen angeordnetes Calciumsulfat vor, das neben 0,96%; 0,63%; 0,33% feinem Thon aus einem Calciumsulfat der Formel: $3CaSO_4.5H_2O$ besteht. In seiner Form erinnert das Mineral an Gips. Der Querschnitt der Krystalle zeigt monoklinen Habitus. Es spaltet ziemlich vollkommen in einer Richtung, durchaus nicht gipsähnlich. Die krummen und matten Flächen lassen genaue Messungen nicht zu. In dünnen Splittern ist es durchscheinend. Härte >2, D^{15}. 2,360—2,358. Bezüglich der Härte und D. steht es zwischen Gips und Anhydrit, ebenso bezüglich seiner chem. Zus. Beim Erhitzen wird das licht-gelblichgraue Mineral ohne Formveränderung weifs. — Dünnschliffe zeigen neben staubigen Thonteilchen Nädelchen von büschel-, rosetten- und garbenartiger Anordnung, die gerade wie Anhydrid auslöschen. Im übrigen ist kein Grund vorhanden, das Mineral als ein inniges Gemenge von Gips und Anhydrit aufzufassen. (ChZ. **16**. 1595. Santiago.) HEFELMANN.

L. de Launay, *Die neuen Phosphoritlagerstätten von Florida und deren Gewinnung.* Man unterscheidet auf der Halbinsel Florida zwei Vorkommen von Phosphoriten. Die felsigen Phosphorite finden sich bei Ocala in Drusen in dem weifsen Korallenkalk oder in gestreiften und lamellierten Platten von einigen Zentimetern Dicke und ebensolcher Breite, die in ziemlich zusammenhängenden Niveaus auftreten. Wichtiger sind die Knollenphosphorite, die im trockenen Aluvium oder im Flufsbette sich finden. Erstere müssen durch nasse Aufbereitung von dem anhängenden Sand oder Thon getrennt werden, letztere bilden im Pea River und benachbarten Flüssen Bänke von 4—8 m Mächtigkeit, welche durch Baggerung ausgebeutet werden. Die Felsphosphate enthalten 1,0% organische Substanz, 36,5% P_2O_5 (entsprechend 79,6% Phosphat), 49,0% CaO, 3,5% MgO, SiO_2 etc. 8,7% Fe_2O_3, 1,3% Al_2O_3. Die Knollenphosphate aus dem Flufsbett enthalten 0,82% W., 1,42% organische Substanz, 28,13% P_2O_5 (entsprechend 61,38% Phosphat), 41,07% CaO, 14,21% MgO, Fe_2O_3 und Al_2O_3, 14,35% unl. Substanzen. Die Tonne von letzterem Phosphat stellt sich im europäischen Hafen zu 50 fr. (Nouvelles geographiques. Juni 1892; Ö. **40**. 524—25.) BODLÄNDER.

G. Piolti, *Die Mineralien des Gneifs von Borgone (Val di Susa).* Es sind vorwiegend auf Klüften u. Spalten oder an Stellen starker Biegungen des Gesteines gebildete Mineralien, die vom Vf. seit Jahren gesammelt, eine recht ansehnliche Reihe darstellen; die eigentlichen Gneifsgemengteile sind also ausgeschlossen. Folgende Mineralspezies sind vertreten: Quarz in kleinen Krystallen mit verschiedenen Trapezflächen und Einschlüssen von Chlorit, Titaneisen, Turmalin, Amphibol, Epidot, von Flüssigkeit — in derbem Milchquarz finden sich kleine, doppelseitig ausgebildete Krystalle von farblosem Quarz. — Weifser oder dunkelblauer Turmalin meist in Quarz. — Chlorit auf Quarzdrusen, einaxig. — Biotit und Muscovit, letzterer auf Quarzdrusen oder mit Chlorit. — Adular (mit Chlorit) von der Form ∞P, $P\infty$, $0P$. — Mikroklin mit Orthoklas, Quarz und Turmalin. — Albit immer mit Turmalin (Zwillinge nach dem Karlsbader Gesetz). — Hämatit auf Spalten. — Amphibol in Quarz als feine Asbestfasern. — Epidot in Quarz auf Spalten des turmalinfreien Gneifses. — Zoisit, pleochroitisch: rosa, blafsgrün, gelb, im Quarz und Feldspat des Gneifses. — Pyrit, nahe der Grenze von Gneifs zu Kalk, meist in Limonit umgewandelt. — Talk auf Quarzdrusen mit Asbest. — Kupferkies in mikroskopischen Körnchen im Gneifs. — Magnetit mit Chlorit in Oktaederchen. — Psilomelan als Anflug auf Drusen. — Axinit mit Feldspat zusammen. — Calcit auf einer Spalte;

hier zugleich mit Fluorit. Titaneisen, Anatas, Brookit, Cyanit auf Quarz. — Rutil und Graphit im Biotit. — Hämatit nach Dolomit. (ATor. **25**. 1—17. 1890; MJa. 1891. II. Heft 3. 406—8. Ref. BAUER.) SAUER.

G. La Valle, *Über den Epidot des Val d'Ala.* Die Krystalle stammen vom Colle del Paschietto, wo sie als Drusen im Serpentin auf einer Unterlage von Epidot, Granat, Sphen u. Chlorit aufgewachsen sind, sie sind dunkel schwarzgrün bis honiggelb; andere wurden von der Rocca nera unfern der Mussa Alpe gesammelt. Die ersteren sind überaus flächenreich, an 35 Krystallen wurden beobachtet u. gemessen 3 Pinakoide, 3 Vertikalprismen, 3 Klinodomen, 4 vordere u. 10 hintere Orthodomen; diese Flächen bilden 11 Kombinationen. Aus einer Anzahl der bestgemessenen Winkel wurden von neuem die Elemente berechnet, als wahrscheinlichstes Axensystem ergab sich nach der Methode der kleinsten Quadrate schliefslich:

$$a : b : c = 1{,}583\,4274 : 1 : 1{,}813\,9544; \quad \beta = 64^\circ\,34'\,59'',9.$$

Mehrfach trifft man Zwillinge nach der Querfläche, zuweilen in Wiederholung, wobei dann auf der Längsfläche eine federförmige Zeichnung in der Richtung der Pyramidenkante erscheint. — Die Krystalle der Rocca nera sind flächenarm, wobei 0P, $\infty P\infty$, ∞P, $-P\infty$ an allen Krystallen vorkommen, während an ersterem Fundorte die drei ersten Flächen und dagegen $P\infty$ bei allen 35 Krystallen sich finden. (RAL. 1890. 3—52; MJa. 1891. II. Bd. 3. Heft. 408—9. Ref. BAUER.) SAUER.

F. Fouqué, *Nachtrag zu den Mineralien Santorins.* In einem Bimsstein aus den Ryolithen von Acroti (Thera), dessen Hohlräume mit Opal erfüllt sind, finden sich kleine Kryställchen, die sich krystallographisch, optisch und chemisch als Alunit erweisen; chemisch wurden sie durch HF, welche Bimsstein und Opal schnell zers., Alunit aber intakt läfst, isoliert.

In den andesitischen Laven finden sich Kalkblöcke eingeschlossen, welche in Drusen Wollastonit, Fassait, Melanit und Anhydrit beherbergen. Aus den gleichen Mineralien besteht aber auch die kompakte Masse der umgewandelten Kalkeinschlüsse. Das Innere der Blöcke besteht fast ganz aus Anhydrit, Augit und führt Plagioklas und Hypersthen, aufserdem Melilith. (Bull. soc. franç. de min. **13**. 1890. 245—51; MJa. 1891. II. Bd. 3. Heft. 414—15. Ref. MÜGGE.) SAUER.

O. Leneček, *Über Predazzit und Pencatit* (Schluſs). Der in beiden Gesteinen bei Predazzo, wie am Vesuv in zwei Modifikationen gleichmäfsig verteilt eingesprengt vorkommende Periklas stellt gröfsere, eckig begrenzte, farblos durchsichtige oder randlich wie angeschmolzene, meist zu Serpentin umgewandelte Körner dar. Überhaupt ist Periklas in den Kontaktgesteinen von Predazzo nicht selten, er ist nur, wohl hauptsächlich durch Einfluſs des W. verändert, das gleichzeitig CO_2-reich ihn in Hydromagnesit oder, wenn SiO_2-haltig, in Serpentin umwandelte. Auch das fortgeführte MgO wurde in allen Spalten und Spältchen des Gesteines meist als Hydromagnesit, seltener als Serpentin oder Brucit, wieder abgelagert. Vf. macht noch darauf aufmerksam, daſs eine von DANA und FRIEDEL nach einem unbekannten, in Würfeln krystallisierenden Minerale beschriebene Pseudomorphose des Serpentins von BREWSTER aller Wahrscheinlichkeit nach eine solche nach Periklas sei. (Tsch. **12**. 447—56.) SAUER.

E. Hussak, *Mineralogische Notizen aus Brasilien (Brookit, Cassiterit, Xenotim, Monazit und Euklas).* Während man vordem etwa 30 Mineralspezies in den an seltenen und schönen Mineralien reichen diamantführenden Sanden Brasiliens, insbesondere der Provinz Minas Geraës kannte, hat der Vf. diese Zahl gegenwärtig auf 50 gebracht. Besondere nähere Mitteilungen fehlten bisher über drei der selteneren Begleiter des Diamants, über Brookit, Cassiterit und Xenotim. — *Brookit* wurde

vom Vf. im Sande von Dattas bei Diamantina in vier schönen Krystallen gefunden, zwei sind tafelartig nach (100), dünn, mit brauner, bez. grüner Farbe durchsichtig, ein dritter undurchsichtig mit vorherrschenden Prismenflächen, alle drei sind ‖ der Vertikalaxe gestreift. Der letztere Krystall weist ein neues Makrodoma $^2/_5 P\breve{\infty}$ auf. Ein vierter Krystall ist reich an Pyramidenflächen (neu: $^1/_2 P\breve{2}$, $^3/_8 P\breve{4}$). Die Brookite scheinen immer aufgewachsen gewesen zu sein, sie sind in den Diamantsanden begleitet von Rutil, Anatas, den Captivos (Paramorphosen von Rutil nach Anatas). Übrigens lassen sich die Brookite in winzigsten, etwa 0,5 mm grofsen Täfelchen aus dem Gruse der brasilianischen Muscovit- und Biotitgranitgneifse von Sorocaba (Sao Paulo) durch geeignetes Schlämmen isolieren. *Cassiterit* in Lepidolithgranit von Manguinho bei Perús (Sao Paulo). In diesem Granit ist aller Glimmer durch dichte, pfirsichblütrote Aggregate von Lepidolith, der reichliche Turmalin ebenfalls als roter Rubellit vertreten, der bis zentimetergrofse Krystalle bildet, daneben ist aber auch gemeiner Schörl und ein dunkelgrüner Turmalin vorhanden. Spaltblättchen von Lepidolith zeigen die von SCHARITZER beschriebenen polysynth. Zwillingslamellierungen. Aus diesem Granit, wie auch aus einem solchen aus dem Staate Ceara gelang es, winzige Cassiteritkryställchen durch Schlämmen auszuscheiden. Schliefslich entdeckte ihn Vf. auch in den diamantführenden Sanden von Dattas. *Xenotim*, schon früher mehrfach in den Diamantsanden und neuerdings von Derby in den Graniten und Gneifsen Brasiliens zusammen mit Monazit nachgewiesen, wurde vom Vf. auch in den Sanden von Dattas erkannt, wo er bis zentimeterlange, 4 mm dicke, dunkelbraun durchsichtige, nach dem Vertikalprisma spaltende Krystalle der Form ∞P, P, zum Teil mit 3P oder mit 0P bildet. An einem Krystall des Sandes von Riacho das Varas bei Diamantina wurden ferner die neuen Flächen $^4/_7$ P und $^1/_5$ P gefunden, die aber nur an einem Ende entwickelt waren, während das andere nur P und 3P zeigte. Ein anderer Typus entsteht durch die Kombination ∞P, P, 3P, 3P3. Die von Derby aus vergrusten Graniten und Gneifsen Brasiliens durch Schlämmen im Sichertrog isolierten Xenotime können die Gröfse von 2 mm erreichen, sie sind begrenzt von $\infty P\infty$, 0 P, P, P∞. In diesen Gesteinen scheint das Mineral sich gern mit dem ihm etwas ähnlichen Zirkon zu assoziieren, indem beide mit einander verwachsen; in Dünnschliffen kann es auch mit Titanit verwechselt werden. Wie Xenotim ist auch Monazit in den Diamantsanden u., wie Derby gleichfalls nachgewiesen hat, in den Gneifsen und Graniten Brasiliens recht verbreitet. Die gröfseren Krystalle aus den Sanden sind orangegelb, durch Vorkommen von $\infty\breve{P}2$, statt ∞P, und Vorherrschen von P von russischen u. nordamerikanischen Monaziten etwas abweichend gestaltet, dagegen sind die Monazite aus den Graniten und Gneifsen (Granit von Caiciras, Sao Paulo mit bis 2 mm grofsen Krystallen) mit den russischen zum Teil formell identisch. Im Dünnschliffe sieht er dem Titanit ähnlich. — In einem noch nicht verwaschenen Diamantsand des Diamantgebietes der Serra von Sincora (Bahia) gelang es dem Vf., den bisher als selten geltenden Euklas in einem flächenreichen Krystall und zahlreichen Spaltstücken nachzuweisen; derselbe wird begrenzt von 3 Prismen, 6 Klinodomen u. 3 negativen Pyramiden. (Tsch. **12**. 456—75.) SAUER.

A. Pelikan, *Pseudomorphose von Thenardit nach Glaubersalz*. Im Jahre 1886 von AUSSEE in das Wiener Mineralienkabinet übergeführte, aus bis 2 cm langen Krystallen von Mirabilit bestehende Drusen, die auf Steinsalz sitzen, wurden, um die Wasserentziehung in den lufttrocknen Räumen möglichst hintanzuhalten, in luftdichten Glaskästen aufbewahrt. Trotzdem hat sich eine allmähliche Veränderung des Minerales vollzogen. Von den prächtigen Glaubersalzkrystallen ist nur noch die Form vorhanden, eine zarte, etwa $^1/_2$ mm dicke, farblose, feinkrystallisierte, die ursprüngliche Krystallform in vollster Schärfe wiedergebende Kruste hat sich gebildet, die nach innen jedoch den Charakter einer Druse zeigt, also an kleinere Hohlräume angrenzt, in welche bis 3 mm grofse Krystalle der Kruste hineinragen. Experimentell

ist früher festgestellt, daſs Na_2SO_4 aus k. Lgg. *mit*, aus warmen Lgg. *ohne* Krystallwasser auskrystallisiert, und daſs Glaubersalzkrystalle bis 45° erwärmt im Innern schmelzen, und die Bildung des wasserfreien Salzes vor sich geht. Die Wasserentziehung in der trockenen Luft der Glaskästen und über der hygroskopischen Steinsalzunterlage hat in den beschriebenen Krystallen eine ganz allmähliche Umkrystallisation herbeigeführt, die aber immerhin eine groſse Beweglichkeit der Mirabilitmoleküle voraussetzt, da das Material der nunmehrigen in einen freien Hohlraum ragenden Thenarditkrystalle aus einer weiteren Umgebung bei gewöhnlicher Temperatur herzuwandern muſste. — Eine Revision der krystallographischen Angaben über Thenardit führte zu wesentlichen Berichtigungen derselben. Derselbe ist gut spaltbar nach Basis, ziemlich gut nach Prisma (110) u. schwächer nach Makropinakoid. Neu beobachtet sind: Prisma (130) u. Pyramide (113). Für das neu berechnete Axenverhältnis wurde gefunden: a : b : c = 0,5970 : 1 : 1,2541. (Tsch. **12**. 476—82.) SAUER.

A. Pelikan, *Das Tetrakishexaëder (102) am Steinsalz von Starunia.* Diese seltene Form war MOHS bereits bekannt, dann fand sie KOBELL einmal, u. NIEDWIEDZKI stellte dieselbe durch Messung an einem glatten, runden, ausgebildeten Steinsalzkrystall von Kalusz fest. Eine Bemerkung von RETGERS, daſs diese Form noch niemals an Chlornatrium beobachtet sei, beruht daher auf Irrtum. Überdies wurde die Fläche gegenwärtig in einer jeden Zweifel an der Echtheit der Krystallflächen ausschlieſsenden Weise an Krystallen obigen Fundortes (in Galizien) nachgewiesen, wo einschluſsreiche Steinsalzkrystalle im Innern den deutlichsten zonaren Aufbau nach dieser Fläche besitzen. Die Einschlüsse bestehen aus Erdöl und haben die Form birnförmiger, senkrecht zur Hexaëderfläche gestreckter Tropfen oder stellen negative Hexaëder dar. Die letzteren sind entweder ganz oder nur teilweise mit Erdöl erfüllt und enthalten dann noch Mutterlauge. Beim vorsichtigen Öffnen der Einschlüsse entquillt das Erdöl unter lebhaftem Brausen; dies muſs demnach unter Druck absorbierte Gase enthalten und deutet an, daſs das Steinsalz selbst unter hohem Druck sich ausschied. (Vgl. Knistersalz; d. Ref.) (Tsch. **12**. 482—86.) SAUER.

H. Höfer, *Mineralogische Beobachtungen. — Korrosionserscheinungen an Kalkspathkrystallen von Steierdorf (Banat).* Die wenig durchsichtigen Calcitdrusen (vorwiegende Form −2 R) sind reichlichst mit nach $-\frac{1}{2}$ R orientierten und von Eisenoxydhydrat erfüllten Korrosionsfurchen bedeckt. Das Eisen ist Auflösungsresiduum; $-\frac{1}{2}$ R entspricht hier also JUDD's Fläche gröſster chemischer Schwäche. Die gleiche Korrosion zeigen Skalenoëder von *Rauris* (Salzburg), die zuweilen nur wie aus dünnen Tafeln aufgebaute Skelette übrig lieſsen, indem die Ätzung sich meist nur nach einem Flächenpaar von $-\frac{1}{2}$ R, seltener nach zwei, nie nach allen drei Paaren vollzog; an den Kanten arbeitete die Korrosion Grübchen aus, in denen Rhomboëder −R sitzen. Von derselben Lokalität liegen durch einseitige Ausbildung der Basis hemimorph gewordene Calcitkrystalle vor, die gleichzeitig innen von Stilbitkrusten überzogen sind. Nach dem Vf. scheint diese bei Rauris mehrfach wiederkehrende krystallographische Anomalie mit dem Auftreten des Stilbits verknüpft zu sein. Die den Calcit an dieser Stelle sonst noch begleitenden Mineralien sind nach ihrer Entstehungsfolge geordnet diese: Rutil, Albit, Quarz, Calcit (1. Generat.), Stilbit, Quarz (2. Generat.), Chlorit, Pyrit, Calcit (2. Generat.). — An einem *Fluorit von Sarnthal* (Tirol) findet sich ein Hexakisoktaëder, welches als Korrosionsfläche erscheint und das Symbol $^{27}/_5O^9/_4$ besitzt. — *Ankerit* vom Erzberge (Steiermark) ist neuerdings in Zwillingen nach dem 1. Prisma gefunden oder auch in mehrfacher Durchwachsung als Drilling und Vierling. (Tsch. **12**. 487—504.) SAUER.

E. Artini, *Petrographische Studien an Gesteinen des venetianischen Gebietes.* 1. Diabase vom Val del Degano, von San Giorgio di Comeglians und nordwestlich von Comeglians, gewöhnliche etwas angewitterte Diabase mit access. primärem Biotit;

mittelkörnig — feinkörnig bis dicht sind Vorkommnisse von Magnanins, südlich von Rigolato. Bemerkenswert ist die ‚breccienartige Durchspaltung dieser Gesteine und die Bekleidung der Kluftwände mit Magnetitkryställchen. — 2. Olivindiabase vom Südende des Sees von Alleghe, grobkörnig, porphyrisch durch grolse Augitkrystalle; die Füllmasse zwischen den Labradorleisten, den Augit- und Olivinkrystallen ist körniger Orthoklas. Das Gestein gehört der oberen Trias unterhalb den Raibler Schichten an. Den Charakter eines gewöhnlichen mittel- bis feinkörnigen Olivindiabases besitzt ein Vorkommen von Falcade, das schon stark verändert ist und sekundären Natrolith und Analcim, beide offenbar aus Feldspat hervorgegangen, führt. — 3. Augitporphyre und Melaphyre wurden untersucht von Falcade, Valle di Garès (dem porfido verte antico gleichend), von See Alleghe, von Selva (Val Tiorentina); sie führen gröfsere porphyrische, oft noch recht frische Augite, meist schon mehr angegriffene Plagioklase und serpentinisierte Olivine, die dichte, schwarze Grundmasse ist bald mehr oder minder stark entglast. Mit Calcit, Analcim, Seladonit und Chlorit erfüllte Mandeln werden vom Gestein von Garès erwähnt. Das Alter ist obertriadisch. — Basalte werden genannt von Facen (im Feltrino), fast ausschliefslich aus Augit u. Enstatit bestehend, vom Valle di Momin (NW. Bassano), hier dem Meifsner Dolerit gleichend, u. von Oliero, als gangförmiger Olivin-Feldspatbasalt. (Giorn. di min. crist e petro. **1**. 139—58. 1890. — MJa. 1891. II. 3. Heft. 423—27. Ref. Bauer.) Sauer.

J. Chelussi, *Quarzporphyre vom Mte. Mesma und Buccione beim Orta-See.* Die in einer grauen bis rötlichen, mikrokrystallinen Grundmasse grünlichen Feldspat, Quarz und Biotit ausgeschieden zeigenden Porphyre von Mte. Mesma besitzen schwärzliche, kreisrunde Flecken, welche durch Ansammlungen dicht gedrängter, gewöhnlich nicht idiomorph entwickelter Turmaline erzeugt werden. Die Porphyre von Buccione sind sonst ähnlich, aber turmalinfrei und von palăozoischem Alter. (Giorn. min. crist. petro. **1**. 224—31. MJa. 1891. II. 3. Heft. 427. Ref. Bauer.) Sauer.

J. W. Judd, *Über die Propylite der westlichen schottischen Inseln und ihre Beziehungen zu den Andesiten und Dioriten dieses Gebietes.* Die von den englischen Geologen als „felstone" bezeichneten Eruptivmassen von grünsteinartigem Aussehen entsprechen, wie der Vf. zeigt, etwa jenen tertiären Eruptivmassen, die zuerst von v. Richthofen als Propylite ausgeschieden wurden; wie diese letzteren stellen sie nichts Ursprüngliches dar, sondern nur Umwandlungsstadien verschiedener Varietäten von Andesiten und Dioriten, werden von Basalten überlagert und gehören mit diesen dem Tertiär an. (Quart. Journ. Geolog. Soc. **46**. 341. 1890. MJa. 1891. II. 3. Heft. 429—30. Ref. Behrens.) Sauer.

F. Tognini, *Mikroskopische Untersuchung einiger Gesteine Liguriens.* Dieselben stammen aus der Nähe des Tunnels der neuen Bahn Genua-Ovada-Asti und sind relativ einfach zusammengesetzte Amphibolite (strahlsteinartige Hornblende nebst access. Salit, Chlorit, Quarz u. etwas Feldspat, Granat, hellem u. dunklem Glimmer und Calcit), dichte grauliche Kalksteine (mit Quarz, hellem Glimmer, Chlorit und fraglichem Graphit), Serpentine (mit zum Teil noch erkennbaren Bastittafeln), fein schuppige, spröde Glimmerschiefer, Talkschiefer und dichte, harte Pyroxen-(Salit-) schiefer mit reichlichem Quarz, etwas Orthoklas, Magnetit und hier und da vorhandenen Cyanit. (Giornal. mineral. crist. petr. **1**. 46—60; MJa. 1891. II. 3. Heft. 428 bis 429. Ref. Bauer.) Sauer.

M. Gardiner, *Kontaktmetamorphose bei New-Galloway.* Durch Granitkontakt sind hier Sandsteine und Thonschiefer in granat- und sillimanitführenden Glimmer- und Chiastolithschiefer umgewandelt worden. (Quart. Journ. **46**. 569. 1890; MJa. 1891. II. 3. Heft. 431. Ref. Behrens.) Sauer.

J. R. Russell, *Über subaërische Verwitterung und Entstehung der roten Farbe gewisser Formationen.* Im allgemeinen nimmt die oberflächliche Verwitterungskruste in den U. St. (natürlich von den mit Glacialablagerungen nicht mehr überschütteten Gebieten an gerechnet, nach Süden zu u. hat in Californien schon einen recht ansehnlichen Betrag erreicht. Dies liefert wieder den Beweis, dafs (wie schon von v. RICHTHOFEN scharfsinnig ausgeführt wurde. D. Ref.) das Klima der wesentlichste Faktor bei der Verwitterung ist. Die lateritischen Verwitterungsprodukte haben eine circumäquatoriale Ausbreitung und nehmen von da aus nach Nord und Süd ab. Und wie schon die verschiedensten Forscher dargethan haben (PECHUËL-LÖSCHE, SCHENCK, v. RICHTHOFEN), dafs aus den verschiedensten Gesteinen immer in gewisser Hinsicht ähnliche lateritische Verwitterungsprodukte hervorgehen, so gelangt Vf. vorliegender Arbeit auch zu gleichem Resultate, z. B. für das Endprod. von Doleriten, Trentonkalk und Knoxdolomit, das ein gelber oder roter Thon ist, welcher, wie die angeführten Analysen vermuten lassen, die wesentlichsten Schwankungen in dem SiO_2-Gehalte erkennen läfst, also wahrscheinlich in mechanisch beigemengten Quarz.

Über die Ursache der Rotfärbung durch Eisenoxyd wird in der Arbeit, bez. im Ref. kein Aufschlufs gegeben. (Bull. U. St. Geol. Surv. **52**. 1—65; MJa. 1891. II. 3. Heft. 432—34. Ref. MILCH.) SAUER.

R. T. Hill und **J. F. Kemp**, *Pilot Knob, ein mariner cretaceïscher Vulkan.* Der Basalt bildet eine bis 50 Fufs hohe Kuppe, in deren Umgebung lose vulkanische Auswurfsmassen mit echt cretaceïschen Schichten wechsellagern. Dieser texanische Basalt ist ein dichter Nephelinbasalt, der mit keinem der bekannten nordamerikanischen Vorkommen direkt übereinstimmt, seine Zus. ist nach KEMP:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	D.
1.	38,35	9,18	20,32	11,76	13,78	2,02	2,77	1,20	3,219.

(Americ. Geologist 1890. 286—92; MJa. 1891. II. 3. Heft. 435—36. Ref. TORNQUIST.) SAUER.

E. Dathe, *Über die Strahlsteinschiefer in der Gneifsformation des Eulengebirges.* Die in archäischen Komplexen vielfach verbreiteten Strahlsteinschiefer, die aus dem Eulengebirge noch nicht bekannt waren, hat der Vf. auch hier nachgewiesen; es sind dunkellauchgrün bis graugrüngefärbte Gesteine von dick- bis dünnschieferigem Gefüge, die teils mit Serpentinen, teils mit Amphiboliten in Verb. stehen und bisher an 12 Punkten nachgewiesen worden sind. Aufser Strahlstein, dem Hauptgemengteile, fand Verf. in diesen Gesteinen Plagioklas, Zoisit, Malakolith, Chromit, Apatit, Magnetit, den Zoisit in dem Vorkommen von Steinkunzendorf so häufig, dafs dasselbe als Zoisit-Actinolithschiefer zu bezeichnen ist.

Da im allgemeinen von diesen u. ähnlichen Gesteinen wenig Analysen existieren, so sind von besonderen Interesse die an 3 Vorkommnissen ausgeführten Analysen, welche beweisen, dafs unter den lichten Hornblenden auch relativ thonerdereiche Glieder sich verbergen, die man nicht mehr Strahlstein nennen sollte. Die Analysen beziehen sich auf das Vorkommen: a. von der Sonnenkoppe (von HAMPE); b. vom Steingrund bei Langenbielau (von DEMS); c. vom Abbaue Weigelsdorf (von FISCHER analysiert):

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2	D.
a.	55,52	0,45	1,75	1,06	1,08	6,59	21,24	10,72	0,12	0,21	0,94	0,26	3,055
b.	54,95	Sp.	2,88	1,53	0,76	6,29	21,02	11,53	0,16	0,25	0,99	—	3,052
c.	52,76	0,37	8,48	0,34	1,13	6,59	17,69	9,28	—	2,16	1,40	—	2,993.

(ZDG. **44**. 378—80.) SAUER.

H. Förstner, *Das Gestein der 1891 bei Pantellaria entstandenen Vulkaninsel und seine Beziehungen zu den jüngsten Eruptivgesteinen der Nachbarschaft.* Der

im Oktober vorigen Jahres von einem Erdbeben begleitete submarine Vulkanausbruch bei der Insel Pantellaria hatte, ähnlich wie im Jahre 1831 im benachbarten Meeresteile die nunmehr wieder verschwundene Insel Ferdinandea entstand, die Bildung einer 1000 m langen, 200 m breiten und 10 m hohen Schlackeninsel zur Folge. Welch gewaltige Masse vulkanischen Materiales hierbei austrat, kann man daraus schliefsen, dafs unmittelbar neben dieser neuen vulkanischen Insel der Meeresgrund bei 326 m Tiefe noch nicht erlotet wurde. Die vulkanische Thätigkeit gelangte erst im Dezember zur Ruhe und schlofs mit der Bildung noch einer kleinen Insel südlich von Pantellaria. Das Produkt der nördlichen Insel ist ausgesprochen schlackig-blasig, zum Teil glasig-schimmernd. Die vom Vf. ausgeführte chemische Analyse (siehe unten) ergab einen auffällig hohen TiO_2-Gehalt. Im Dünnschliffe erkennt man neben den krystallisierten Bestandteilen ein in seiner Menge variierendes, zuweilen stark zurücktretendes braunes Glas, welches insbesondere die dünnen Wände der runden Blasenräume bildet. Unter den Einsprenglingen herrscht Plagioklas mit zahlreichen Glaseinschlüssen, tafelförmig und prismatisch entwickelt, vor. Derselbe ist nach der Analyse des Gesteines und optischem Verhalten als Anorthit zu deuten; Augit bildet gröfsere nicht zu häufige Einsprenglinge, Olivin gröfsere und kleinere Krystalle. Die Grundmasse wimmelt von den verschiedensten mikrolithischen Ausscheidungen, da sind die bekannten auf Plagioklas bezogenen rhombischen Täfelchen, Eisenerze in hexagonalen und quadratischen Umrissen, gegitterte und netzförmige Wachstumsformen opaker Substanzen, ferner farrenwedelartige, grünlich bis bräunlich durchscheinende Aggregate (wie aus dem bekannten Pechstein von Arran). Das Gestein gehört zu den tachylytischen Basaltgläsern. Chemisch steht das Gestein den Basaltlaven von Pantellaria und auch dem Gestein der verschwundenen Insel Ferdinandea u. endlich den Ätnalaven nahe; es schliefst sich überdies topographisch wie geologisch an die Basaltvorkommen im NW. der Insel Pantellaria an. Seit dem Ende der Tertiärformation bis auf unsere Tage ist nun das Senkungsfeld zwischen Sicilien und Tunis, in deren Mitte etwa Pantellaria liegt, der Schauplatz vulkanischer Thätigkeit gewesen, in deren Verlaufe basaltische Massen gefördert wurden, deren Zus. sich nicht wesentlich geändert hat und auch den Eruptionsprodukten des grofsen sicilianischen Zentralvulkanes nahe stehen.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
44,64	5,86	12,74	4,29	11,17	0,20	10,12	5,82	1,41	4,31	0,51.

(Tsch. **12**. 510—21.) SAUER.

N. Syrkin, *Die Kohlenlager im Donetzkibassin in Rufsland.* Wufste man zwar schon längst, dafs in diesem Gebiete gewaltige Kohlenschätze lagern, so haben doch erst die fortschreitenden Erforschungen der Geologen in der neueren Zeit eine richtige Vorstellung über die ungefähren Mengen der Kohlenmassen in diesem Bassin uns verschaffen können. Im Süden beginnen die Komplexe des produktiven Carbon bereits 100 Werst vom Asow'schen Meere, so dafs auch die Städte Taganrog u. Mariapul im Bereiche derselben liegen, und es erstreckt sich das Gebiet so weit nach West, Nord und Ost, dafs der Flächenraum etwa 25 000 Quadratwerst beträgt. Diese Ziffer ist sicherlich viel zu niedrig, da es ohne ausgedehnte Bohrungen nicht anzugeben ist, wie weit das Carbon unter jüngeren Formationen sich fortstreicht. Berücksichtigt man die nur bis zu einer Tiefe von 200 m auszubeutenden Flötze, so erhält man für die 25 000 Quadratwerst 20 Milliarden Tonnen Kohle. Diese Schätzung ist sehr wahrscheinlich zu niedrig gegriffen. Als Vorzüge dieses Gebietes hebt man noch die anscheinend geringe Entwickelung von Grubengas hervor, welche natürlich die technische Ausbeutung erleichtert, den meist geringen Aschen- u. Schwefelgehalt der Kohlen selbst und die Mannigfaltigkeit der vorhandenen Kohlensorten, welche

sich für alle möglichen Arten technischen Betriebes eignen. (BHZ. **51**. 203—5. [10/6.] 241—43. [8/7.].) SAUER.

John J. J. Kyle, *Über einen Vanadin enthaltenden in der argentinischen Republik gefundenen Lignit, nebst Analyse der Asche.* In der argentinischen Provinz Mendoza in der Nähe der Stadt San Raphael wurde ein Lager von Lignit aufgefunden, dessen Mächtigkeit 1 m beträgt. Die Kohle ist glänzend, schwarz, spröde, ohne faserige Struktur und erleidet bei 100° 2,05% Gewichtsverlust. Bei höherer Temperatur entweichen 49,51% flüchtige Substanz, es hinterbleiben 47,81% Koks u. 0,63% Asche. Die organische Substanz enthält 60,59% C, 8,63% H, 1,43% N, 4,23% S und 25,12% O. Die Asche hat grüne Farbe und besteht aus:

Löslich in Säuren

V_2O_5	P_2O_5	SO_3	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O
38,22	0,71	12,06	8,44	4,98	3,32	1,73

Unlöslich in Säuren

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO
13,70	9,42	5,26	0,83.

Nicht bestimmte Spuren von Mn, MgO, Cl und Verluste 1,33%.

Von dem Gesamtgehalt an Vanadin ist die Hauptmenge, 30,6 von 38,22%, in h. wss. NH_3 l., also in der Asche als Vanadiumoxyd oder l. Alkalivanadat enthalten. Der Vf. glaubt, daſs der Lignit von Raphael auſser als Brennmaterial auch für die Gewinnung von Vanadium von Bedeutung sein kann. (ChN. **66**. 211—12. 28/10.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

Charles L. Parsons, *Vergleichende Prüfung der Methoden zur Urtiterstellung der Normalsäuren und Normalalkalien.* Die vergleichenden Verss. wurden angestellt mit einer ca. $^1/_5$ N.-HCl und mit einer ca. $^1/_{10}$ N.-NH_3- und einer ca. $^1/_{10}$ N.-$Ba(OH)_2$-Lsg., 1 ccm HCl entsprach genau je 2 ccm NH_3- und $Ba(OH)_2$-Lsg. Die Resultate waren folgende:

Methode	Indikator	g NH_3 in 1 ccm	g HCl in 1 ccm	g $Ba(OH)_2$ in 1 ccm
Durch Fällung als $(NH_4)_2PtCl_6$ . .		0,001545	0,006634	
Durch Neutralisation mit K-Tetroxalat	Lackmus	0,001560	0,006698	
Durch Neutralisation mit K-Bitartrat	Lackmus	0,001564	0,006716	
Durch Fällung als AgCl		0,001558	**0,006679**	**0,007822**
Durch Neutralisation mit reinpulv. Isländ. Spat	Kochenille	0,001567	0,006728	0,007880
Durch Dest. von NH_3 aus NH_4Cl .	Kochenille	0,001563	0,006717	0,007866
Durch Fällung als $BaSO_4$			**0,006676**	**0,007820**
Durch Neutralisation mit K-Tetroxalat	Phenolphtaleïn		0,006722	0,007875

Im allgemeinen zeigen die gewichtsanalytischen Methoden niedrigere Werte als die volumetrischen; die Bestimmungen als AgCl und $BaSO_4$ stimmen scharf überein. Die Bestimmungen als $(NH_4)_2PtCl_6$ sind, wohl infolge der relativ beträchtlichen Löslichkeit dieser Verb. zu niedrig ausgefallen. Der Bestimmung als AgCl möchte Vf. die gröſste Beweiskraft unter den gewichtsanalytischen Verf. zuerkennen. Die Bestimmungen mittels K-Tetroxalat nähern sich dem Mittel aus allen Bestimmungen,

den gravimetrischen wie auch den titrimetrischen, am meisten, u. Vf. möchte deshalb dem K-Tetroxalat vor allen Urtitersubstanzen den Vorzug geben. (JACh. **6**. 372—75.)
HEFELMANN.

Dioscoride Vitali, *Maßanalytische Bestimmung der Sulfate im Trinkwasser.* Das Prinzip der Methode beruht auf den Thatsachen, daſs eine Sulfatlsg. durch $BaCl_2$ gefällt, daſs das überschüssige $BaCl_2$ durch Na-Carbonat zers., und daſs der geringste Überschuſs von Na-Carbonat durch Phenolphtalein erkannt werden kann. Man setzt also zur Bestimmung der Sulfate einen Überschuſs von titrierter $BaCl_2$-Lsg. zu und titriert mit Na-Carbonat-Lsg. bis zur Färbung von Phenolphtalein. Die zu titrierende Sulfatlsg. muſs neutral sein und darf keine anderen, durch $BaCl_2$ und durch Na_2CO_3 fällbaren Salze enthalten. Bei der Bestimmung der Sulfate im Trinkwasser nach dieser Methode erhitzt man $^1/_2$ l desselben zum Sieden und setzt eine K- oder Na-Carbonatlsg. bis zur deutlich alkal. Rk. hinzu. Man filtriert, wäscht den Nd. aus und verdampft Filtrat und Waschwasser auf 50 ccm, man erhitzt zum Sieden und neutralisiert die Fl. genau mit verd. Essigsäure. Das Volum der Fl. wird gemessen und mit 25 ccm $^1/_{10}$ normaler $BaCl_2$-Lsg. versetzt, man filtriert u. versetzt die Hälfte des Filtrats mit einigen Tropfen einer alkoh. Phenolphtaleinlsg., worauf mit $^1/_{10}$ normaler Carbonatlsg. zurücktitriert wird. (Or. **15**. 260—62. August.) SACHSSE.

Otto Förster, *Zur Wertbestimmung der Thomasschlacken.* Der Verband landw. Versuchsstationen im Deutschen Reiche hat für die Bestimmung der P_2O_5 in der Thomasschlacke Aufschlieſsen mit konz. H_2SO_4 vorgeschrieben. HNO_3 oder Königswasser wurden verworfen, weil dadurch der P des Fe-Phosphids zu P_2O_5 oxydiert wird, HCl, weil dadurch die weitere Analyse nach der Citratmethode beeinträchtigt wird. Nachdem nun neuerdings wiederholt die verschiedenen Mängel der Citratmethode in Erscheinung getreten sind, möchte Vf. von deren Anwendung überhaupt abraten; aber auch den Aufschluſs mit konz. H_2SO_4 hält Vf. nicht für einwurfsfrei; denn erstens werden auch hierbei geringe Mengen P zu P_2O_5 oxydiert, und zweitens läſst das vereinbarte Verf. das Vol. des $CaSO_4$-Nd. völlig auſser Acht. Durch letztere Vernachlässigung werden bei Anwendung von 10 g Schlacke mit 20% P_2O_5 aber 0,16% P_2O_5 zu viel gefunden. — Vf. möchte daher von einem Aufschlieſsen der Schlackenmehle mit Mineralsäuren überhaupt abgehen und die Ausarbeitung eines Verfs. befürworten, bei dem Citronensäure zur Lsg. des Tetracalciumphosphats benutzt wird. In der Schlacke ist der Tetraphosphatgehalt allein wertbestimmend, neben diesem kommt aber noch ein citratunl. Phosphat, $(Ca_3P_2O_8)_3CaO$, vor. (ChZ. **16**. 1596—97.)
HEFELMANN.

Carl Arnold u. **Konrad Wedemeyer**, *Zur Phosphorsäurebestimmung nach Spica.* Die Methode von SPICA (**92**. I. 679. 765) beruht darauf, daſs Kaliumferrisulfat sämtliche P_2O_5 aus deren neutralen Lsg. als Ferriphosphat fällt. Die Rk. soll kalt vorgenommen werden, die P_2O_5-Lsg. frei von fremden Salzen sein, und als Indikator dient Salicylsäure. Vff. bemängeln zunächst an genanntem Verf., daſs sich der Wirkungswert der Kaliumferrisulfatlsg. gegen $Na_2(NH_4)PO_4$ nur nach mehreren Verss. annähernd feststellen läſst, wegen der geringen Schärfe der Endreaktion. Andere Indikatoren, als Salicylsäure wirkten noch ungünstiger. Bessere Resultate lieferte schon das Verf., wenn nach dem Auftreten bleibende Rötung in der Kälte aufgekocht und dann bis zum Wiedererscheinen der Rotfärbung weiter titriert wurde. Auch hier wurde noch 0,1% zu wenig P_2O_5 gefunden. — Zur Bestimmung der P_2O_5 in Schlackenmehl raucht SPICA die Schlacke mit konz. H_2SO_4 ab und extrahiert zur Erziehung einer von Fe, Al u. Mn freien P_2O_5-Lsg. mit absolutem A. Auch dieses Verf. lieferte viel zu niedrige Werte, so daſs es für die analytische Praxis völlig unbrauchbar ist, ganz abgesehen von dem groſsen Aufwand an Zeit und Reagenzien. (ZAng. 1892. 603—4. Chem. Inst. der tierärztl. Hochsch.)
HEFELMANN.

H. C. Babbitt, *Fällung von Ammoniumphosphormolybdat in Gegenwart von Arsen.* Vf. fügte zu der Lsg. von 1 g Stahl 0,0133 g As in Form von Na-Arsenit. Die Probe wurde in HNO_3 gel., mit $KMnO_4$ oxydiert und, wie üblich bei der P_2O_5-Bestimmung, weiter behandelt. Wurde nun die Lsg. nach Wood's Verf. mit NH_4-Molybdat versetzt, so ergab sich, daſs stets As in den Nd. einging, und zwar umsomehr, je höher die Fällungstemperatur war. Vom zugesetzten As wurden mit gefällt: bei 85° 75,2%, bei 70° 63,9%, bei 60° 12,0%, bei 50° 7,8%, bei 40° 7,8%, bei 35° 4,3%, bei 30° 2,5% und bei 25° 0,2%. Die Verss. lehren mithin, daſs bei Ggw. von As die Fällung der P_2O_5 mittels Mo-Lsg. bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur zu geschehen hat. (JACh. 6. 381. Thurlow Pa. Wellman Iron and Steel Co.)

Hefelmann.

Augustus H. Gill, *Die Bestimmung der Kohlensäure der Luft in Gebäuden.* Das Verf. Vfs. stellt eine Modifikation der bekannten Pettenkofer'schen Methode dar. Zur Aufnahme der Luftproben dienen ausgewogene, grüne Glasflaschen von 4400 oder 8800 ccm Inhalt, die zum leichteren Transportieren in ein Korbgestell eingesetzt werden. Zum Füllen der Glasflaschen mit der Luftprobe benutzt Vf. einen 9zölligen Schmiedeblasebalg, dessen Schnauze entfernt ist. An deren Stelle ist in die Öffnung ein sich nach auſsen öffnendes Ventil angebracht, das, wie folgt, hergestellt wird. Man bindet etwas Gemshaut über einen Kork, der auf die Mündung einer Röhre eingepaſst ist, die durch die Schnauzenöffnung des Blasebalges führt. Durch Änderung der Stellung des Korkes kann man das Ventil genau nach Wunsch einstellen. Die andere Öffnung des Blasebalges, die durch das übliche Ventil geschlossen wird, versieht man mit einem Kork, der ein 4 Fuſs langes, $^5/_8$zölliges Kautschukrohr trägt; letzteres endet in ein blankes, 2 Fuſs langes Messingrohr, das zur Einführung in die Flaschen gebogen ist. Die Flasche ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr führt, das durch ein Gummihütchen verschlossen ist. Stopfen und Hütchen werden mit KOH-Lsg. digeriert und zur Entfernung des oberflächlichen ZnO ausgewaschen. Behufs Trocknung der Flaschen leitet man einen Strom h. Luft durch die Flaschen. Nachdem alle Vorbereitungen getroffen worden sind, füllt man die Flaschen mittels des Blasebalges mit der zu untersuchenden Luft und bringt die Proben in das Laboratorium, dessen Temperatur etwas höher sein sollte als die des Raumes der Probeentnahme. Nach $^1/_2$stündigem Stehen läſst man durch eine Bürette, deren ganze Spitze durch das Rohr im Stopfen der Flasche geht, 50 ccm titrierter $Ba(OH)_2$-Lsg. schnell in die Flasche einlaufen, so daſs die Wände von der Lsg. bespült werden. Darauf legt man die Flasche auf die Seite und schüttelt in Zwischenräumen während 40—60 Minuten so durch, daſs die ganze Innenfläche der Flasche von der Lsg. benetzt wird. Vor Zusatz der $Ba(OH)_2$-Lsg. notiert man Temperatur und Druck. Nach Beendigung der Absorption schüttelt man die Lsg. gut durch einander, entfernt das Gummihütchen von der Flasche u. stülpt letztere schnell über eine 50 ccm-Flasche, so daſs die Lsg. so wenig wie möglich mit der Luft in Berührung kommt. Ohne die groſse Flasche wegzuziehen, entnimmt man alsdann mittels einer engstieligen Kugelpipette 15 oder 25 ccm der Lsg. und titriert diese mit einer verd. H_2SO_4 (1 ccm = 1 mg CO_2). Unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgrades der Luft rechnet man den CO_2-Gehalt auf normale Druck- und Temperaturverhältnisse der Luft um. (JACh. 6. 363—66. Boston. Mass.) Hefelm.

A. F. Holleman, *Methode zur Kalkbestimmung in Thomasphosphaten.* Das Verf. von Classen gab, wie auch Reitmair gezeigt hat, bei einmaliger Anwendung stets Mn- und Fe-haltiges CaO, bei zweimaliger Anwendung war zwar Fe zu entfernen, Mn aber — entgegen der Behauptung Reitmair's — selbst nicht bei dreimaliger Fällung. Die Angabe Classen's, daſs bei Ggw. von Mn dieses mitgefällt wird, erwies sich daher als zutreffend; das Verf. Raitmair's: zweimalige Fällung

nach CLASSEN, ergab nur annähernd richtige Werte. Da man nach dem Verf. von JONES, Fällung des CaO als $CaSO_4$ aus alkoh. Lsg. (Dieses Verf. stammt von GLASER, **90**. I. 296. D. Ref.), zwar Fe-haltigen, jedoch noch sehr wenig durch Mn verunreinigten Gips erhält, so hat Vf. versucht, beide Verunreinigungen durch Kombination der Verff. von CLASSEN und JONES auszuschliefsen. Nach den Unterss. vom Vf. u. von DE VRIES ergab sich, dafs diese Art der CaO-Bestimmung einen reinen $CaSO_4$-Nd. liefert u. scharfe Resultate herbeiführt. — Ausführung: 10 g Thomasphosphat werden mit 100 ccm konz. HCl $^1/_2$ Stunde lang gekocht, die Lsg. auf 500 ccm aufgefüllt u. von SiO_2 abfiltriert. Die Lsg. enthielt nur noch Spuren SiO_2. — 50 ccm des Filtrates (= 1 g Substanz) werden stark eingeengt. Hierzu giebt man 20 ccm neutrale K-Oxalatlsg. (1 : 3) und digeriert auf dem Wasserbade so lange, bis der Nd. rein weifs und frei von Klumpen ist, was meist nach 10 Minuten der Fall ist. Man filtriert, wäscht mit h. W. aus, stöfst das Filter durch, spritzt das schneeweifse Oxalat ab und wäscht das Filter mit h. verd. HCl (1 : 1) nach. Ist das Oxalat auf diese Weise in ca. 15 ccm konz. HCl gel. und auf ca. 25 ccm eingeengt, so fügt man 10 ccm 1 : 5 verd. H_2SO_4 und 150 ccm 96 volumprozent. A. hinzu. Nach ca. 3 Stdn. filtriert man unter Saugen ab, wäscht mit A. bis zum Verschwinden der sauren Rk. (bei Anwendung von Methylorange als Indikator) aus und erhitzt den Gips, wie üblich, bis zur Gew.-Konstanz. — Resultate sehr befriedigend. (ChZ. **16**. 1471—72.) HEFELMANN.

Frank L. Crobaugh, *Verunreinigung von Zink*. In allen den Fällen, wo man bei der Analyse mit Zn reduziert, um darauf mit $KMnO_4$ zu titrieren, ist es bekanntlich durchaus nötig, den Chamäleonverbrauch des Zn zu ermitteln und in Abzug zu bringen. Da es nun sehr zeitraubend ist, eine gröfsere Menge reines Zn in verd. reiner H_2SO_4 zu lösen, so verfährt Vf. wie folgt: Man ermittelt den $KMnO_4$-Verbrauch von 0,2 g Claviersaitendraht. Darauf l. man 0,2 g Fe-Draht und 5 g Zn in 1 : 4 verd. H_2SO_4 unter Luftabschluſs und bestimmt nach Verd. mit ausgekochtem W. abermals den $KMnO_4$-Verbrauch. Der Mehrverbrauch an $KMnO_4$ beim zweiten Vers. entspricht dem Gehalte des Zn an oxydierbaren Stoffen, wie z. B. Fe. Da sich reines Zn bei Ggw. von Fe äufserst leicht in verd. H_2SO_4 löst, so gelangt man auf diese Weise sehr schnell zur Ermittlung des Korrektionswertes für das Zn. — Vf. zeigt zum Schluſs, dafs das Verf. von DROWN zur Bestimmung des P durch Reduktion der Molybdänsäure des Phosphormolybdats und darauffolgende Titration mit $KMnO_4$ völlig übereinstimmende Resultate mit der Gewichtsanalyse liefert. (JACh. **6**. 366—67. Sharon Pa. Lab. d. STEWART Iron. Comp.) HEFELMANN.

M. A. von Reis, *Zur Bestimmung von Mangan im Eisen*. Es werden im Interesse der Hütten-Laboratorien einige Vereinfachungen der WOLFF'schen Methode beschrieben. Hat man an einem Tage 100 oder mehr Manganbestimmungen auszuführen, so l. man das Eisen in Salpeterschwefelsäure (275 Vol. W., 125 Vol. HNO_3 v. D. 1,4 100 Vol. konz. H_2SO_4) auf und vervollständigt die Oxydation des C durch Zusatz von BaO_2. Bei *Roheisen* l. man in zwei Porzellanschalen je 1 g mit 25 ccm Säuregemisch auf, setzt die Schalen bedeckt über die freie Flamme und dampft bis zum Auftreten der H_2SO_4-Dämpfe ab. Nach dem Abkühlen verd. man mit W. auf 100 ccm, setzt 10 ccm Säuregemisch zu und erwärmt bis zur Lsg. der Salze. Die Fl. giebt man in 1 l-Erlenmeyerkolben, giebt 3 g BaO_2 und 5 ccm konz. HNO_3 hinzu und kocht 2—3 Minuten lang zur Zers. des überschüssigen BaO_2. Hierauf fügt man 300—400 ccm W. von 90° und ZnO-Milch bis zum deutlichen Überschufs hinzu. — *Spiegeleisen* und *Terromangan* lassen sich auf nämliche Art verarbeiten. Die ganze Bestimmung dauert 30—35 Minuten. Hat man mehr Zeit zur Verfügung, so l. man 5 g Roheisen, Spiegeleisen oder Ferromangan in 50 ccm Säuregemisch, erhitzt 3—4 Stunden auf der Dampfplatte auf ca. 100° im Literkolben, kühlt ab, füllt zur Marke

auf und behandelt je 100, bezw. 50 ccm weiter mit BaO_2 und HNO_3 etc. — Zur Titrierung dient für Ferromangan u. Spiegeleisen eine $KMnO_4$-Lsg.; 1 ccm = 0,005 g Mn, für gewöhnliches Roh- u. Flufseisen eine solche von 1 ccm = 0,001 Mn. Vf. beschreibt noch eingehend die Aufbewahrung der $KMnO_4$-Vorratslsg. von 50 l in einer Kühlwanne u. den Schutz derselben vor Staub, sowie die geeignete Verb. mit den Büretten. Die gröfste Abweichung zwischen zwei Bestimmungen betrug nur 0,02 %. Das verwendete BaO_2 braucht nur technisch rein zu sein, darf aber kein Mangan enthalten. ZnO mufs stets auf Mangan qualitativ untersucht werden, und zwar wie folgt: 25 g werden im Erlenmeyerkolben mit 300—400 ccm h. W. übergossen, 10 ccm konz. HNO_3 zugefügt und 0,3—0,4 ccm der schwachen $KMnO_4$-Lsg. unter Schütteln zugesetzt, wobei eine bleibende Rötung eintreten mufs. Oder man l. 50 g Flufseisenspäne in 800 ccm Säuregemisch, kocht die Lsg. 5 Minuten, füllt zum l. auf und behandelt 20 ccm dieser Lsg., wie oben angegeben, und fällt mittels ZnO, das auf nassem Wege hergestellt und vor dem Gebrauch geglüht wurde, und titriert. Man vermerkt den Mangangehalt auf der Flasche der Eisenlsg., u. jede neue ZnO-Sendung mufs denselben Mangangehalt ergeben. Das ZnO wird in W. verteilt u. vor NH_3 u. CO_2 geschützt aufbewahrt werden. (Forts. folgt.) (ZAng. 1892. 604—7.) HEFELMANN.

Ernst Ludwig, *Über den Nachweis des Quecksilbers im Organismus.* Das Prinzip des Vf. ist folgendes: Hg wird aus seiner Lsg. mit Zn-Staub gefällt und von dem Zn durch Destillation getrennt. Hg wird entweder an seiner Tropfenform oder durch Überführen in das charakteristische rote HgJ_2 erkannt. Auf diese Weise soll es gelingen, in 0,5 l Harn noch 0,1 mg Hg sicher nachzuweisen. — *Ausführung*: Die Organe werden zerkleinert, gewogen u. mit dem gleichen Gew. 20 %ig. HCl mehrere Stunden bis zur vollständigen Lsg. gekocht. Um das aus Hg u. dem S der Eiweifskörper entstandene HgS zu lösen, setzt man zu der auf 60° abgekühlten Lsg. in Portionen von 0,5 g einige Gramm $KClO_3$, wobei sich die dunkle Fl. aufhellt. Man bringt dann die abgekühlte Fl. auf ein Filter, wäscht gut mit W. nach, trägt in das Filtrat 5 g Zn-Staub und rührt 5 Minuten gut durch. Nun läfst man einige Stunden unter wiederholtem Umrühren stehen, trägt dann eine zweite Portion Zn-Staub ein und rührt lebhaft um. Nach dem Absetzen des Nd. gieſst man die klare Fl. ab, wäscht den Zn-Staub zuerst mit W., dann unter Zusatz einiger Tropfen NaOH-Lsg. und zuletzt wieder mit W. aus, sammelt den Nd. auf einem Glaswollfilter, entwässert mit A. und trocknet den Zn-Staub im Luftstrome unter Saugen bei gewöhnlicher Temperatur. Aus dem Zn-Staub destilliert man sodann das Hg ab. — Die ULLMANN'schen Verss. nach obigem Verf. über die *Lokalisation des Hg im tierischen Organismus* nach verschiedenartigen Anwendungsweisen von Hg-Präparaten ergaben folgendes: Die Hg-Verteilung im Organismus erfolgt unabhängig von der Art der Einverleibung und Höhe der Dosierung stets nach denselben Gesetzen. Die drüsigen Organe: Niere, Leber u. Milz enthalten in der genannten Reihenfolge die gröfsten Hg-Mengen. Der Darmtrakt schliefst sich hieran von oben nach abwärts mit steigenden Mengen an: Der Magen enthält sehr geringe, aber wägbare Mengen, der Dickdarm die stärksten, der Dünndarm dazwischen stehende Hg-Mengen. Geringe wägbare Mengen enthalten die Herz- und Skelettmuskulatur, in einzelnen Fällen auch die Lungen, sowie gröfsere die frisch den Gefäfsen entnommenen Blutmengen. Unwägbare Spuren oder bei geringer Dosierung überhaupt keine Spuren enthielten: Gehirn, Speicheldrüsen, Bauchspeicheldrüse, Schilddrüse, Galle und Knochensubstanz. (PP. **25**. 1099 bis 1101. Wien.) HEFELMANN.

Prüfung *des Dextrins.* Der anonyme Vf. stellt folgende Anforderungen an das käufliche Dextrin: 1. Es reagiere neutral gegen Lackmus. — 2. Es löse sich vollständig im gleichen Gew. W. — 3. Die wss. Lsg. gebe keine Blaufärbung mit J. — 4. Es reduziere schwach essigsaure Cu-Acetatlsg. nicht, sei also frei von Glykose. —

5. Es hinterlasse nicht mehr als 0,50% Asche. (Vorstehende Anforderungen erfüllte keine der Dextrinproben, die Ref. alljährlich untersuchte. Die meisten Dextrine waren zwar neutral und frei von Stärke, alle jedoch enthielten in W. unl. sowie Glykose. D. Ref.) (JAnv.; RFa. **6**. 32—33.) HEFELMANN.

B. Vas, *Über die praktische Verwendbarkeit einiger neuerer Eiweifsreaktionen.* Die *Trichloressigsäure* zeigt im Harn noch 0,002% Eiweifsgehalt an; die Grenze für die Kochprobe ist 0,005%, für die Essigsäurekochsalzprobe 0,005 und für Essigsäure-K_4FeCy_6 0,0025%. Uratreiche Harne geben mit Trichloressigsäure eine beim Sieden verschwindende Trübung. — Die *Bittersalz-Salpetersäuremischung* (1 Tl. konz. KNO_3 + 5 Teile einer gesättigten $MgSO_4$-Lsg.) zeigt noch 0,015% Eiweifs an, ebenso Albumose, sowie in den Harn gelangte Harzstoffe. — *Sulfosalicylsäure* in 20%iger Lösung in einer Menge von acht Tropfen dem filtrierten Harn zugesetzt, giebt noch 0,003% Eiweifs an. — *Essigsäuresublimat* (1 Teil verd. Essigsäure und 6 Teile 1% $HgCl_2$-Lsg.) verläfst schon bei 0,06% Eiweifs. — *Essigsäure-Rhodankali* (100 ccm 10%ige CNSK-Lsg. und 20 ccm Essigsäure). Grenze: 0,004% Eiweifs. — Die *Salzsäure-Chlorkalkprobe*, bei der 8—10 ccm Harn mit der gleichen Menge konz. HCl versetzt und dann mit 2—3 Tropfen konz. Chlorkalklsg. geschichtet werden, zeigt an der Grenze der Flüssigkeitsschichten von 0,01% Eiweifs aufwärts Trübungen. Vf. stellt an die Spitze der Rkk. hinsichtlich ihrer Sicherheit die Sulfosalicylsäure- u. Essigsäurerhodanprobe. (Ungar. Arch. f. Med. 1892. Nr. 2; Ckl. **13**. 907—8.) PROSKAUER.

Gréhant, *Bestimmung des Grubengases.* Die Bestimmung geschieht mittels eines Wassereudiometers und mittels des „Grisoumètre von COQUILLON". Das Wassereudiometer des Vfs. unterscheidet sich von dem BUNSEN'schen dadurch, dafs es durch einen mit Messinghahn durchbohrten Kautschukpropfen verschlossen ist. Das COQUILLON'sche Grisoumètre beruht auf der Eigenschaft, welche eine Platinspirale, durch welche ein Strom von 6 BUNSEN'schen Elementen geleitet wird, besitzt, die Grubengase zu oxydieren. Der Volumunterschied erlaubt, dieselben zu berechnen. (CPh. **6**. 403. 8/8. Internationaler Physiologenkongrefs in Lüttich. [30/8.*].) SACHSSE.

J. Arthur Wilson, *Notiz über die Reichert'sche Methode für Butter und andere Fette.* Die Menge der in das Destillat übergehenden Fettsäuren variiert mit der Menge der Salze in der der Destillation unterworfenen Lsg. und mit der Natur der angewandten Säuren und Basen. (ChN. **66**. 199—200.) BODLÄNDER.

E. R. Flint und **B. Tollens**, *Bestimmung von Pentosanen und Pentosen in Vegetabilien durch Destillation mit Salzsäure und gewichtsanalytische Bestimmung des entstandenen Furfurols.* Vor einiger Zeit (**92**. I. 340) haben GÜNTHER, de CHALMOT und TOLLENS darauf bezügliche Methoden mitgeteilt. GÜNTHER bewirkt die Bestimmung durch Titrieren des beim Destillieren der Vegetabilien mit HCl entstandenen Furfurols mit essigsaurem Phenylhydrazin und Anilinacetat als Indikator, de CHALMOT wägt dagegen das durch Phenylhydrazin ausgefällte Furfurolhydrazon. Vff. haben gefunden, dafs die gewichtsanalytische Methode besser ist, weil beim Erhitzen der Vegetabilien mit HCl neben Furfurol auch andere Stoffe, wie z. B. Lävulinsäure, übergehen können, die beim Titrieren Phenylhydrazin binden und dadurch den Endpunkt der Rk. verzögern können. Bei der gewichtsanalytischen Methode fällt dieser Fehler weg, weil verd. Lsgg. von Lävulinsäure oder Aceton nicht durch Phenylhydrazinacetat gefällt werden. Vff. haben Formeln berechnet, durch die man, von dem Hydrazon ausgehend, erfährt, wieviel Pentosen vorhanden sind. Diese Formeln sind:

I. Arabinose = Hydrazon × 1,229 + 0,0177
II. Xylose = Hydrazon × 1,031 −0,001.

Für Fälle, in denen man nicht weifs, welche der beiden Pentosen aus dem untersuchten Material entsteht, gilt der Durchschnittswert

III. Pentose = Hydrazon × 1,13 + 0,0083.

Vff. geben Vorschriften zur Ausführung der gewichtsanalytischen Bestimmung (B. **25**. 2912—17. 24/10.) SACHSSE.

E. Prior, *Trennung und Bestimmung der Säuren im Bier, Würzen, Malz und dergleichen.* Vf. hat früher gezeigt (**91**. II. 608; **92**. I. 767), dafs ein grofser Teil der Acidität des Bieres u. der Würzen durch saure Phosphate bedingt sei. Um diese von den fixen u. flüchtigen org. Säuren zu trennen, werden 50 ccm Bier mit Hilfe einer Saugpumpe bei 45—50° C. bis auf $^1/_2$ Vol. abdestilliert. Es wird nun aus einem mit dem Destillierkolben in Verb. stehenden Kolben, der 175 ccm W. von 45—50° C. enthält, durch Öffnen eines Quetschhahnes W. in jenen übertreten gelassen, bis das Vol. annähernd wieder 50 ccm beträgt. Hierauf reguliert man mittels des Quetschhahnes den Wasserzufluſs derart, dafs etwa so viel W. zufliefst, als Dest. übergeht. Sind die 175 ccm W. nahezu eingesaugt und destilliert, so schliefst man den Hahn und destilliert noch weiter, bis der Rückstand im Kolben 16—20 ccm beträgt. Auf diese Weise werden die flüchtigen Säuren völlig in 3—$3^1/_2$ Stunden ausgetrieben. — Die fixen organischen Säuren extrahiert man aus dem Destillationsrückstande mit 75 ccm säurefreiem, absolutem A. und so viel Ä., bis die Gesamtmenge der Fl. 500 ccm beträgt, läfst 20—24 Stunden stehen, filtriert, spült den Kolben mit Gemischen von 15 Vol. A. und 85 Vol. Ä. aus, destilliert den A. und Ä. im Wasserbade ab u. titriert den Rückstand des Extraktes mit $^1/_{10}$ N.-Alkali.

Der Fällungsrückstand mit den sauren Phosphaten wird in etwa 20 ccm W. gelöst und ebenfalls titriert. Die Summe der für die drei Säuregruppen verbrauchten $^1/_{10}$ N.-Alkali mufs mit der in einer gesonderten Bierportion ermittelten Gesamtacidität des Bieres übereinstimmen. Als Indikator für die flüchtigen u. fixen organ. Säuren dient Phenolphtaleïn und für die sauren Phosphate eine Mischung von 20 ccm W., 6—7 Tropfen Phenolphtaleïn und 0,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali. Ein Tropfen dieses „roten Phenolphtaleïns" wird durch Zusatz von 1—2 Tropfen einer Fl., die nur Spuren prim. Phosphat enthält, noch entfärbt, während die rote Farbe bleibt, sobald alles primäre Phosphat in sek. übergeführt ist. Dieser Indikator gestattet auch das Titrieren dunkel gefärbter Fll., mufs aber jedes Mal stets frisch bereitet werden. Man bringt bei der Ausführung der Titration je einen Tropfen des Indikators in Vertiefungen von eigens dazu dienenden Porzellanplatten u. prüft durch Zusatz von einem Tropfen der titrierten Fl., ob Entfärbung eintritt oder nicht. Veranlafst ein Tropfen keine Entfärbung mehr, so setzt man einen zweiten Tropfen hinzu, wodurch manchmal wieder Entfärbung eintritt, was auf die Ggw. einer geringen Spur von primärem Phosphat hindeutet. Man giebt zur Probe noch ein oder zwei Tropfen $^1/_{10}$ N.-Alkali und hört mit dem Titrieren auf, sobald zwei Tropfen der Versuchsflüssigkeit das „rote Phenolphtaleïn" nicht mehr entfärben. (Bayr. Brauer. J. 1892; ChZ. **16**. Rep. 296.) PROSKAUER.

R. Klisch, *Zur Gehaltsbestimmung der rohen Carbolsäure.* Vf. wendet sich gegen das von SEILER in Nr. 25 d. CBl. angegebene Verf. zur Gehaltsbestimmung der rohen Carbolsäure, das bei der Nachprüfung unzuverlässige, und zwar erheblich zu niedrige Werte ergab. Bei Unters. einer sogen. 60 %ig. Carbolsäure von GEHE & Co. ergab sich folgendes: Bei Anwendung von 100 g Säure fanden sich bereits in der von der Harzseife abfiltrierten Phenol-Kresolkalklsg., die 250 ccm betrug, 18 g Phenole, beim weiteren Auswaschen der Harzseife wurden noch 4,5 g Phenole gewonnen. Die Harzseife roch auch dann noch stark nach Phenolen. SEILER hat nnn aufserdem vernachlässigt, dafs nach dem Zers. der Kalkphenolate ein beträchtlicher Teil der Phenole in der $CaCl_2$-Lsg. geb. bleiben. Unter der Annahme, dafs sich Carbolsäure zu über 6 % in W. l., so berechnen sich für Filtrat und Waschwasser noch 24 g Phenole, d. h. im ganzen ca. 50 %. Das SEILER'sche Verf. würde dem-

nach nur annähernd richtige Werte liefern, wenn man auf die im W., bezw. $CaCl_2$-Lsg. gel. Phenole Rücksicht nähme. (PZtg. **37**. 650. Züllchow-Stettin.) HEFELMANN.

0. *Über Konservierung von Milchproben zur späteren Untersuchung.* Zu diesem Zwecke ist von J. E. ALLEN das Kaliumdichromat angegeben worden, welches das Sauerwerden der Milch einige Wochen hinausschiebt, wenn die Milchproben in reiner, gut verschlossener Flasche bei 15° aufbewahrt wurden. Die noch nach 4 Monaten mit dem Laktokrit ausgeführten Bestimmungen zeigten den gleichen Fettgehalt an, wie in der frischen Milch. — FARRINGTON konservierte die Milch durch Zusatz von 2 g $HgCl_2$, 2 g NaCl, 8 g Borax und etwa 0,1 g Anilinrot. Ein anderes Verf., bereits sauer gewordene Milch durch Natronlauge bei 60° zu verflüssigen, führt Zers. und Verluste an Fett herbei. Man wird derart konservierte Proben dort anwenden, wo es sich um die Bezahlung der Milch nach ihrem Fettgehalte handelt. (MZ. **21**. 659—61.) PROSKAUER.

t. *Die Milchuntersuchung in der Käserei.* Als Vorprüfung eignet sich die EUGLING'sche Alizarinrk., welche darauf beruht, daſs in guter, das Caseïn in der für die Labwirkung günstigsten Formen enthaltenden Milch gleichzeitig eine bestimmte Menge Kalksalze vorhanden sind, die mit Alizarin rosa reagieren: 5 g Alizarin werden mit 100 g 95%igem A. vermischt; auf 60 g Milch nimmt man 6—10 Tropfen Alizarinlsg. Nach 5—10 Minuten tritt bei normaler Käsereimilch eine schwache Rosafärbung ein. — Alsdann ist eine Prüfung des Labs vorzunehmen, wozu die v. KLENZE'sche Methode empfehlenswert ist (**88**. 342. 352). Hierbei ist auch auf die bei der Prüfung verwendete Milch zu achten, denn es giebt Milchsorten, die einige Tage hindurch nicht gerinnen wollen, und bei denen diese Erscheinung ebenso plötzlich wieder verschwindet, ohne daſs sich die chemische Zus. auffallend verändert. Zugleich ist der Säuregrad der Probemilch auf den Ausfall des Labvers. von Einfluſs. Beim Auftreten von Käsefehlern in der Sennerei untersuche man die Geräte u. ferner die Kesselmilch ohne u. mit Lab. Als Vertreterin der einer Klasse von Methoden gilt die Gärprobe, indem man den Eintritt der Gerinnung beim Erhalten der Milch auf Brüttemperatur feststellt. Milch, die schon nach 6 Stunden geronnen ist, ist untauglich; nach 9 Stunden geronnene Milch erscheint zweifelhaft, ebenso solche, die zwischen 9 und 12 Stunden abfällt. Nach 12—16 Stunden geronnene Milch ist tauglich, falls sich nicht anderweitig auffällige Erscheinungen bemerkbar machen. Die Beurteilung ist jedoch eine recht abweichende. Am meisten maſsgebend ist die Beschaffenheit der Milch am Ende des Vers. Man soll sie nur dann beanstanden, wenn sie nicht „schön geronnen" ist, Blasen geworfen hat, die Farbe verschmutzt ist oder üble Gerüche entwickelt hat. Diese Eigenschaften zeigen sich erst nach 16 Stunden deutlich. Es ist ferner sehr zweckmäſsig, sterilisierte Gefäſse für diese Gärprobe zu verwenden; die Temperatur darf nicht um über 3° abweichen (Versuchstemperatur 40°), u. die Probeentnahme muſs direkt aus den Originalgefäſsen geschehen.

Die übrigen Prüfungsarten „mit Lab" zerfallen in die Verff. von SCHAFFER und DIETHELM. Erstere, die „Caseïnprobe" besteht darin, 100 ccm Milch bei 35° C. mit 2 ccm wss. Lablsg. zu versetzen und während des Gerinnens zu rühren. Gute Milch dickt binnen 10—20, saure oder Biestmilch bereits in 7—8 Minuten ein. Die Gerinnselbeurteilung ist wieder lediglich Übungssache. Ist das Gerinnsel ungleichmäſsig, klumpig, flockig oder trübe, so ist die Milch auszuschlieſsen. Normales Gerinnsel dickt regelmäſsig, fühlt sich je nach dem Fettgehalte geschmeidig an und scheidet klare Molken aus. Eine zweite Methode, die sogenannte Käsegärprobe, ist weiter nichts, als ein Käsungsvers. im Kleinen, bei dem man also aus hergestellten Käschen die Milch beurteilt. (MZ. **21**. 689—91. 8/10.) PROSKAUER.

Ferdinand Jean, *Nachweis von denaturiertem Alkohol in Campherspiritus.* Der Nachweis gründet sich auf den Acetongehalt des Holzgeistes und wird auf folgende

3 Weisen ausgeführt: 1. Man verd. zur Abscheidung des Camphers 50 ccm mit 150 ccm W., filtriert und destilliert das Filtrat. Das unter 70° übergehende wird im Scheidetrichter mit dem gleichen Vol. an W. und Ä. ausgeschüttelt und die Ätherlsg. mehrmals mit W. gewaschen zur Entfernung des A. Zu der äth. Lsg. fügt man alsdann 10 ccm doppelt normale NaOH-Lsg. und 5 ccm doppelt normale J-Lsg., schüttelt gut durch und wäscht mit W. bis zur neutralen Rk. Läfst man die äth. Lsg. über H_2SO_4 verdunsten, so scheiden sich neben etwas Campher die charakteristischen CHJ_3-Krystalle aus, falls der Campherspiritus Holzgeist enthielt. — 2. Man l. im Probierrohre 7—8 g alkoh. NaOH in 10 ccm Campherspiritus, übersättigt das Gemisch mit SO_2 und läfst 1 Stunde stehen. Bei Campherspiritus aus reinem A. scheidet sich höchstens ein geringer Nd. von $NaHSO_3$ ab, während bei Ggw. von denaturiertem A. fast die ganze M. von Krystallen erfüllt wird. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter, wäscht mit k. A. bis zum Verschwinden der SO_2 aus, l. den Nd. in sd. A., filtriert vom ungelösten $NaHSO_3$ ab und läfst das Filtrat erkalten. Das Filtrat setzt weifse, rhombische Tafeln ab. — 3. Das dritte Verf. beruht auf der Bildung von Dichloraceton. Man sättigt Campherspiritus mit Cl u. fügt dann etwas Na_2S hinzu; man filtriert und giebt zum Filtrat etwas Pb-Acetat. Bei Ggw. von reinem A. entsteht ein rein weifser, bei Ggw. von Holzgeist ein roter Nd. (RFa. **6**. 32. Paris. Lab. d. Börse.) HEFELMANN.

A. Goske, *Über die Analyse von Dampfschmalz*. Bisher nahm man an, dafs reines Schmalz eine Jodzahl von ca. 60 besitze, und dafs im Schmalz mit einer Jodzahl von unter 60 mit Talg, ein solches mit über 60 mit Pflanzenölen verfälscht sei. Ganz abgesehen davon, dafs sich Gemische von Talg und Pflanzenölen leicht auf die normale Jodzahl des reines Schmalzes einstellen lassen — ein Verf., das in praxi bei der Darst. des Kunstschmalzes kaum ausgeübt wird — ist die obige Annahme, wie Vf. darzulegen sucht, vollkommen unzutreffend. Zur Herstellung des Dampfschmalzes versetzt man das Rohschweinefett (steam) entweder mit Schweinefett oder mehr noch zur Erhärtung mit Rinder- oder Hammelpreſstalg, sowie zur Erreichung einer schmalzähnlichen Beschaffenheit mit Schmalzöl. Durch diese letztere Art der Fabrikation erreicht das Fettgemisch, wie Vf. nachweist, stets die normale Jodzahl von etwa 60, während die Komponenten völlig verschiedene Jodzahlen besitzen: Rinderpreſstalg 20, Steam 65, Hammeltalg 40, Schmalzöl 85. Es werden z. B. folgende Gemische verwendet: 1. 10 Rinderpreſstalg, 90 Steam; 2. 15 Rinderpreſstalg, 85 Steam; 3. 30 Hammeltalg, 70 Steam; 4. 25 Rinderpreſstalg, 45 Steam, 30 Schmalzöl; 5. 35 Rinderpreſstalg, 25 Steam, 40 Schmalzöl. Für die Höhe der Jodzahl ist es ohne Belang, ob ein Schmalz Zusätze von Rinder- oder Schweinepreſstalg erfahren hat, da die Jodzahl des Rinderpreſstalgs je nach der Stärke der Pressung aufserordentlich variiert. Ebenso variabel ist die Jodaddition der Schmalzöle, und zwar je nach der Temperatur des Preſsraumes von 70 bis 82 bei 27°, bezw. 13° R. (Forts. folgt.) (ChZ. **16**. 1560. Mülheim a. Ruhr. Städt. Unters.-Amt.) HEFELMANN.

A. Goske, *Über die Analyse von Dampfschmalz*. (Schluſs v. vor. Ref.) Nachdem sich Vf. überzeugt hatte, dafs die J-Zahlen ein Kriterium für die Reinheit eines Schmalzes nicht liefern, zog derselbe die Bestimmung des E., ferner die Krystallform des aus dem Fett erhaltenen Stearins aus äth. Lsg., sowie endlich Rkk. mit Phosphormolybdänsäure, HNO_3 und die Temperaturerhöhung mittels H_2SO_4 zur Unters. der Schmalzproben des Handels heran. — 1. *Bestimmung des Erstarrungspunkts*. Das Schmalz wird in einer Schale, die auf W. von 50—60° schwimmt, vorsichtig geschm. und in einen mit schlechtem Wärmeleiter umhüllten weiten Reagiercylinder bis zu einer bestimmten Marke eingefüllt. Das Thermometer steigt beim Abkühlen unter den E. meist wieder etwas und erreicht einen höchsten Punkt, E., bei anderen bleibt die Temperatur für einige Zeit konstant, ohne zu steigen: dieser Punkt gilt ebenfalls

als E. Metzgerschmalz ergab EE.: 27,10—28,62°; 26,64—29,34°; 29,10—29,95°; Dampfschmalz: 24,10—26,00°; 25,05—25,50°; 26,40—27,06°; 24,90°. Gefälschtes Dampfschmalz: 30,50°; 29,73—29,80°; 31,95—33,0°; 35,90—36,58°; 35,50—35,75°. Abgesehen von Metzgerschmalz setzt Vf. die Grenzzahl von 28° für reines Schmalz fest.

2. *Krystallform des Stearins aus ätherischer Lösung.* Bei verdächtigem Schmalz wägt Vf. 1—1,5 g Schmalz in ein Reagierrohr, setzt 10 ccm Ä. zu, verstopft nach völliger Lsg. und läfst ca. 6 Stunden an einem kühlen Ort krystallisieren. Sobald der Boden des Glases gerade mit Krystallen bedeckt ist, wird die noch ganz klare Fl. abgegossen und an deren Stelle einige Kubikzentimeter klaren Arachis- u. Cottonöles zugegeben. Nachdem sich die Krystalle mit Öl umhüllt haben, entnimmt man mittels Pt-Öhres eine gut ausgebildete Krystalldruse heraus, bringt sie mit etwas Öl auf einen Objektträger, drückt sie mit einem Deckgläschen vorsichtig auseinander u. beobachtet bei 300-facher Vergröfserung. — Bei Ggw. von nur 5% Rindstalg kryst. schon nach kurzer Zeit Rindsstearin aus, bei Ggw. von 15% Hammeltalg erst Hammelstearin. Rindsstearin bildet, ähnlich auch Hammelstearin, feste Krusten, Schweinestearin zarte, lose Aggregate. Rindsstearin zeigt grofse, zentrische Büschel, die sich teils gerade, teils gebogen verbreitern. Die Büschel bestehen aus einzelnen Nadeln, deren Ende mitunter in eine nicht ganz scharfe Spitze ausläuft. Das Schweinestearin zeigt wohlausgebildete Platten, die an ihren Enden schräg abgeschnitten sind mit einem ∢ von 115°. Diese Platten treten auch einzeln auf, meistens aber von einem Knotenpunkte ausgehend viele.

3. *Qualitative Reaktionen.* Die Rk. mit Phosphormolybdänsäure tritt bei reinem Rindertalg auch ohne Ggw. von Pflanzenölen auf. Nimmt die Rk. aber bei Prüfung des ausgepreften Öles zu, so ist Pflanzenöl zugegen. Schweinestearin u. Schmalzöl geben genannte Rk. nicht. — Ähnlich verfährt man auch bei der HNO_3- u. H_2SO_4-Rk. (ChZ. **16**. 1597. Mülheim a. d. Ruhr. Städt. Unters.-Amt.) Hefelmann.

J. H. Schmidt, *Bestimmung von Chinin in Chinarinden.* Folgendes Verf. wird vorgeschlagen: 20 g lufttrockene, fein gepulverte Chinarinde werden nach Prollius mit 10 ccm 10%ig. NH_3, 20 ccm 90%ig. A. und 170 ccm Ä. im Erlenmeyerkolben unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. mazeriert. Hierauf bringt man 100 ccm der Fl. in ein Becherglas, fügt 27 ccm W. und 3—4 ccm N.-HCl hinzu und stellt zur freiwilligen Verdunstung 24 Stdn. beiseite. Aus der übrigbleibenden Fl. verdampft man A. und NH_3 durch Erwärmen auf dem Wasserbade und neutralisiert die Fl. mittels HCl. Ist die Fl. zu sauer, so stumpft man mit Cinchonin, nicht mit NH_3 oder KOH, den Überschufs ab. Bei sehr hochproz. Ledgerianarinde ist zur völligen Lsg. des Alkaloids Zusatz von 1—2 ccm HCl nötig. Die übrigbleibende Fl. betrage 15 ccm. Man läfst dieselbe behufs Abscheidung eines roten Farbstoffes an der Luft stehen, filtriert nach dem Klarwerden, fügt zu dem Filtrat 2—3 g Seignettesalz, erwärmt ¼ Stunde auf dem Wasserbade und stellt 24 Stdn. beiseite. Die Fl. wird darauf von den Tartraten abfiltriert, der Nd. mit möglichst wenig W. unter Absaugen ausgewaschen. Die Mutterlauge darf sich beim Erwärmen mit Seignettesalz nicht trüben, wenn alles Chinin und Cinchonidin als Tartrate gefällt waren. Für 1 ccm Mutterlauge stellt man 0,0008 g, für 1 ccm Waschwasser 0,0004 g Chinin in Rechnung. — Die Tartrate werden in ein als Spritzflasche eingerichtetes Erlenmeyerkölbchen gebracht, in salzsaurem W. gelöst und im Kölbchen mit Ä. öfter, bis letzterer nicht mehr gefärbt ist, ausgeschüttelt. Darauf werden die Alkaloide mit NaOH gefällt und durch öfteres Ausschütteln mit Ä. extrahiert. Das äth. Extrakt wird verdunstet und nach dem Trocknen bei 100—110° zur Wägung gebracht. Bei Cinchona succirubra und officinalis findet man in dem Rückstand stets Cinchonidin, bei hochproz. Ledgeriana dagegen nicht. Auf den Rückstand gieft man gesättigte äther. Cinchonidinlsg., die alles Chinin l., Cinchonidin aber ungel. läfst. Die äther.

Chininlsg. wird vorsichtig abgegossen u. das Kölbchen mit einigen Kubikzentimetern reinen Ä. schnell abgewaschen. Nach dem Erwärmen bis zum konst. Gew. findet man aus dem Verluste das Chiningewicht. — Aus der äth. Chininlsg. kann man auch Chinintartrat sehr leicht rein weifs erhalten u. darin Chinin durch Polarisieren oder nach dem Verf. von DE VRIJ bestimmen. (PCH. **33**. 594—95. Soerabaya.)
HEFELMANN.

August Santi, *Über Lanolin.* I. *Liebreich's Nachweis von Lanolin, resp. von Cholesterinfetten.* Der erste, welcher das Vorkommen des Lanolins in der menschlichen Haut, entgegen der Ansicht von LIEBREICH, in Zweifel zog, war BUZZI (**89**. I. 438); alsdann hat Vf. selbst den Nachweis geliefert, dafs speziell in der menschlichen Haut keine Spur von Lanolin vorhanden sei (**89**. II. 695). Dagegen wehrt sich nun LIEBREICH in einer Anzahl von Arbeiten (**90**. II. 149. 790). Vf. bemängelt nun, dafs LIEBREICH durch die Cholestolrk. von LIEBERMANN den Nachweis von Lanolin hat führen wollen. Die Rk. für Cholesterin gilt nicht für identisch mit derjenigen für Lanolin, und deshalb kann man beim Eintritt der Cholestolrk. noch nicht folgern, dafs in den keratinhaltigen Geweben, sowie im Nierenfett, im Leberfett, im Butterfette etc. Lanolinfette vorhanden sind. Die Nichtanwesenheit von Glycerin als Nachweis von Lanolin fällt weg, und die Eigenschaft der Lanolinfette, über 100% W. aufzunehmen, ist speziell im Hautextrakte unausführbar und daher wertlos. Lanolin u. Cholesterin zeigen bei der Anstellung der Cholestolrk. (mit Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4) ein verschiedenes Verhalten. Das Cholesterin giebt eine rotblaue Färbung, beim Lanolin dominiert die Grünfärbung mit Fluoreszenz. Nach BURCHARDT (**90**. I. 25) und dem Vf. ist es das Isocholesterin, welches im Wollfett vorhanden die Färbung hervorruft. Wird Lanolin in Chlf. aufgelöst und mit dieser Lsg. die Cholestolrk. angestellt, so wird die Fl. tief dunkelgrün und fluoresziert stark. Schliefslich kann Vf. auch die Trennungsmethode des Cholesterins aus dem Lanolin, die LIEBREICH eingeschlagen hat, nicht als richtig anerkennen. (MD. **15**. 269—84. 15/9. [19/7.*] Bern. Ärzteverein.)
PROSKAUER.

W. Herzberg, *Papierprüfung.* Zur *qualitativen Holzschliffbestimmung im Papier* werden verwendet folgende Lsgg.: 1. Salzsaures Naphtylamin 5 g mit 50 g W. und 1—2 g Salzsäure erwärmt und filtriert. Diese Lsg. färbt holzschliffhaltiges Papier orangegelb. — 2. Schwefelsaures Anilin 5 g in 100 g W. Diese Lsg. färbt holzschliffhaltiges Papier schön hellgelb. — 3. Schwefelsaures Phloroglucin 4 g in 25 g A. gelöst und 10—15 g konz. Salzsäure zugesetzt. Diese Lsg. färbt holzschliffhaltiges Papier prachtvoll karminrot. — Letztere Lsg. liefert die empfindlichste und schönste Rk. Da aber in der Papierfabrikation noch andere verholzte Fasern Verwendung finden, so werden diese durch die angeführte Rk. ebenso gefärbt wie Holzschliff. Es handelt sich hier wesentlich um die Schäben der groben Hanf- und Leinenlumpen, sowie um gebleichte Jute. Für die Rk. mit Phloroglucin kommen ferner die farbigen Rkk. einiger in der Papierfabrikation verwendeter Farbstoffe, z. B. Metanilgelb, die mit Säuren rot gefärbt werden, in Betracht. Deshalb mufs neben diesen chemischen Rkk. das Mikroskop zu Hilfe genommen werden. Man arbeite stets mit Lsgg. gleicher Konzentration, damit man allmählich ein Urteil über die Menge des Holzschliffes erhält.

Bestimmung der Art der Leimung. A. Tierische Leimung. Man zieht etwa $^1/_4$ Bogen Papier mit kochendem W. aus und setzt dem Auszug nach dem Erkalten einige Tropfen Gerbsäurelsg. zu; bei Anwesenheit von tierischem Leim entsteht ein käsiger, weifser Nd. — B. Harzleimung. Die einfachste Methode des Nachweises ist diese: Man tropft 4—5 Tropfen Ä. auf das zu prüfende Papier; ist dies harzgeleimt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Ä. ein besonders im durchfallenden Lichte deutlich sichtbarer Harzrand. Oft genügt schon ein einziger Tropfen. Diese

Methode eignet sich sehr gut ihrer Einfachheit halber besonders zur Unters. von Büchern, Drucksachen etc., da diese dabei nicht beschädigt werden. (Genaueres s. **92**. II. 275.) — C. Stärkeleimung, kommt für sich allein kaum vor; es wird aber sowohl bei A. als bei B. Stärke zugesetzt. Man verdünnt die für mkr. Zwecke benutzte Jod-Jodkaliumlsg. bis zur hellgelben Farbe; diese Lsg. erzeugt bei Anwesenheit der Stärke Blaufärbung infolge der Bildung von Jodstärke.

Leimfestigkeit. Man läfst auf das Papier aus einer Pipette, welche Tropfen von ungefähr 0,03 g fallen läfst, Eisenchloridlsg. (mit 1,531% Fe) 10 cm hoch herabtropfen, und zwar so, dafs jeder Tropfen für sich liegt. Die Tropfen läfst man so viele Sekunden einwirken, als das Papier Gramm das Quadratmeter schwer ist, dann nimmt man den Rest der Lsg. mit Fliefspapier fort und bestreicht die Rückseite des Papiers mit einem in wss. Tanninlsg. getauchten Wattebausch. Ist das Papier nicht leimfest, so entstehen sofort schwarze Flecke; anderenfalls zeigt sich keine Veränderung. Diese Methode hat sich seit Jahren bewährt. Die Leimfestigkeit wechselt oft innerhalb eines Bogens.

Aschengehalt. Die reinen Faserstoffe, bezw. die Mutterpflanzen enthalten meist weniger als 1% Asche, z. B.: Buchenholz 0,43%, Lindenholz 0,39%, Holzschliff 0,41%, gebleichtes Leinen 0,94%, gebleichte Baumwolle 0,76%, gebleichter Kiefernzellstoff 0,53%, ungebleichtes Leinen 0,76%, ungebleichte Baumwolle 0,41%, Badischer Hanf 0,69%, gebleichter Strohzellstoff 0,86—1,22%, Mitscherlichstoff, ungebleicht 1,25%, Sulfitstoff, gebleicht 0,42%.

Mikroskopische Untersuchung. Hierzu werden von verschiedenen Stellen eventuell von verschiedenen Bogen kleine Stücke entnommen und diese ca. $^1/_4$ Stunde lang mit verdünnter 1%iger Natronlauge zur Lsg. des Leimes und der Stärke gekocht. Der erhaltene Brei wird auf einem kleinen Sieb mit W. ausgewaschen und dann in einer Pulverflasche mit Tariergranaten und W. tüchtig durchgeschüttelt, so dafs die Fasern zu Ganzstoff auseinandergehen. Zum Präparieren der Fasern ist Glycerin oder W. wenig tauglich, da darin die Fasern ungefärbt erscheinen und dann schwer von einander zu trennen sind. Empfehlenswert ist eine Lsg. von 1,15 g Jod, 2 g Jodkalium und 20 g W. und eine Chlorzink-Jod-Jodkaliumlsg. Präpariert man die Fasern in diesen Lsgg. (bei Anwendung der letztgenannten müssen sie zuvor auf Filtrierpapier sorgfältig getrocknet werden), so erscheint im allgemeinen:

	Jod-Jodkalium	Chlorzink-Jod-Jodkalium		Jod-Jodkalium	Chlorzink-Jod-Jodkalium
Leinen u. Hanf	braun	rötlich bis braun	Jute, gebleicht	farblos bis braun	bläulich bis blau
Baumwolle . .	braun	rötlich bis braun	Holzschliff . .	dunkelgelb	zitronengelb
Holzzellstoff .	farblos bis graubraun	bläulich bis blau	Jute, ungebl. .	dunkelgelb	zitronengelb
Strohzellstoff .	farblos bis graubraun	bläulich bis blau	Schaben . . .	dunkelgelb	zitronengelb
Alfazellstoff . .	farblos bis graubraun	bläulich bis blau			

Die Färbungen dürfen nie als Rkk. angesehen werden, da die Art der Verarbeitung sie beeinflufst. Sie sollen nur dem Auge leichter unterscheidbare Bilder liefern. Den Ausschlag giebt der anatomische Bau.

Anatomisch charakteristisch für die Leinen- und Hanffasern sind der regelmäfsige Bau, die knotigen Auftreibungen, die Ausfaserungen der Enden und der enge Hohl-

kanal. Natürliche Enden kommen kaum vor. Die Baumwolle hat einen breiteren Hohlkanal, keine knotenförmigen Auftreibungen, ist glatt und zuweilen schlauchartig umgeschlagen; die Wandung zeigt oft gitterförmige Streifung. Natürliche Enden kommen kaum vor. Zellstoff aus Nadelhölzern zeigt die charakteristischen behöften Poren, ferner aufrechte Poren und viele natürliche Enden mit meist abgestumpfter Form. Zellstoff aus Laubhölzern wird erkannt und unterschieden an der verschiedenartigen Gestalt der zahlreich vorhandenen Gefäfse. Strohzellstoff wird besonders durch die mehr oder weniger stark ausgebuchteten Epidermiszellen leicht erkennbar; ferner sind die Parenchym- und Bastzellen zur Feststellung geeignet. Alfa (Esparto) Zellstoff zeigt dieselben Arten Zellen wie Stroh, nur in kleinerem Mafsstabe; die grofsen Parenchymzellen fehlen dem Alfa gänzlich, während diesem dem Stroh gegenüber kleine von den Blättern herrührende Zähnchen eigentümlich sind, die aber oft sehr spärlich sind. Jute wird wesentlich durch den unregelmäfsigen Hohlkanal erkannt, der oft innerhalb kurzer Strecken von einem Extreme ins andere übergeht. Holzschliff ist sehr leicht an der gelben Färbung, an den regellosen zerrissenen Zellkomplexen, an den sehr deutlichen behöften Poren und an den Markstrahlzellen zu erkennen. (Pap. durch BIGw. **24**. 484—86.) ARENDT.

E. Deiss, *Analyse der Seife mittels Normallösungen.* Vf. hat gefunden, dafs man mit Umgehung der Gewichtsanalyse die vollständige Seifenanalyse auf rein titrimetrischem Wege durchführen kann und dazu nur einer Normalsäure und des Methylorange 3 von POIRRIER bedarf. — *Analyse von Olivenölseife.* Man l. 10 g Seife in starkem A. auf dem Wasserbade und leitet CO_2 in die Lsg., um alles freie Alkali in Carbonat zu verwandeln. Die Lsg. wird filtriert und mit h. A. ausgewaschen. Den Rückstand, das Alkalicarbonat, l. man mit h. W. und titriert die Lsg. mit N.-HCl. — Zur Bestimmung des gebundenen Alkalis verd. man die alkoholische Seifenlsg. mit etwas W. und titriert dieselbe mit HCl bis zur bleibenden Rosafärbung. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter N.-HCl giebt mit 0,031 multipliziert die Prozente Na_2O an, mit 0,280 multipliziert die Prozente Fettsäuren in 10 g an. Die Zahl 0,280 ist der technische Verseifungswert der Olivenölfettsäuren. — Kennt man die Natur oder den Verseifungswert des verwendeten Öles nicht, so ist derselbe nachträglich zu ermitteln, indem man nach der Filtration mit N.-HCl etwa 2 g der gewaschenen und getrockneten Fettsäuren mit N.-NaOH titriert und den ermittelten Wert in die obige Berechnung statt 0,280 einführt. (RFa. **6**. 30—31.) HEFELM.

J. Arthur Wilson, *Über die Bestimmung von Wasser und freiem Fett in der Seife.* Man bringt für die Wasserbestimmung die Probe in eine flache Schale, fügt 5 ccm A. hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich die Probe gelöst hat, fügt dann 10 g geglühten Sand hinzu und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade eine Stunde lang. Dann gieſst man 10 ccm A. über den Sand und trocknet im Luftbade bei 100—105° bis zum konstanten Gewicht. Zur Bestimmung des freien Fettes bringt man nach der Wägung die Masse in einen SOXHLET'schen Apparat und extrahiert mit PAe. Wenn freies Alkali zugegen ist, mufs man nach der gewöhnlichen Methode die Seife trocknen, weil in Ggw. von A. das Alkali das Fett verseifen würde. (ChN. **66**. 200. 21/10.) BODLÄNDER.

Louis Joseph Matos, *Analyse der künstlichen Farbstoffe.* Die nach Nordamerika eingeführten Teerfarbstoffe werden häufig künstlich beschwert, und zwar durch: W., NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, Carbonate, Dextrin, Stärke und Zucker. Vf. beschreibt die bekannten in der Technik üblichen Verff. zur Erkennung dieser Beschwerungsmittel, ohne eine originelle Methode anzugeben. (JACh. **6**. 368—71.) HEFELMANN.

Ed. Hirschsohn, *Über den Nachweis von Kolophonium im Dammarharz.* Die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen lassen sich nicht zur Erkennung von Ver-

fälschungen von Dammarharz mit geringen Mengen Kolophonium benutzen, wie die nachfolgenden Bestimmungen ergeben.

Versuche mit Dammarharz.

Bezeichnung der Proben	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Säurezahl : Esterzahl
1. Dammara von 1860	24,55	17,85	42,40	1 : 0,70
2. „ „ 1872	27,55	15,27	42,42	1 : 0,56
3. „ „ Ceylon 1885	18,31	18,31	36,62	1 : 1,00
4. „ „ 1885	12,06	9,04	21,10	1 : 0,74
5. „ „ 1886	33,28	15,32	48,60	1 : 0,46
6. „ „ 1888	31,37	15,68	47,68	1 : 0,49
7. „ „ Batavia 1884	18,94	18,94	37,88	1 : 1,00
8. „ „ „ 1890	27,95	12,15	40,10	1 : 0,43
9. „ „ „ 1890	25,58	9,89	35,47	1 : 0,93

Die für die einzelnen Proben erhaltenen Zahlen schwanken demnach innerhalb zu weiter Grenzen, als daſs sie zum Nachweise von kleinen Beimengungen anderer Substanzen benutzt werden könnten, u. dies wird noch mehr dadurch unmöglich gemacht, daſs auch die entsprechenden Zahlen für Kolophonium wenig konstant sind.

Versuche mit Kolophonium.

Bezeichnung der Muster	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Säurezahl : Esterzahl
1. Koloph. amer. F. M. . . .	168	4,05	172,05	1 : 0,02
2. „ „ H	160	18,55	178,79	1 : 0,12
3. „ „ G	167,39	32,61	200,00	1 : 0,19
4. „ „ F	161,23	45,25	206,48	1 : 0,28
5. „ „ dunkel . .	152,71	12,14	164,85	1 : 0,08
6. „ „ dunkel . .	141,49	19,34	160,83	1 : 0,13
7. „ „ hell	162,28	9,49	171,77	1 : 0,06
8. „ „ hell	167,66	10,35	178,01	1 : 0,06
9. Resina alba aus Frankreich	162,35	43,29	205,64	1 : 0,26
10. Galipot aus Frankreich . .	113,66	51,10	164,76	1 : 0,44

Die vom Vf. früher (1877) vorgeschlagene Methode der Erkennung von Dammar und Kolophonium in ihren alkohol. Lsgg. durch wss. NH_3 läſst sich auf alkohol. Lsgg. von Gemischen beider nicht anwenden. Wohl aber kann man die beiden Harze neben einander nachweisen, wenn sie in Substanz gemischt sind. Kolophonium wird von wss. NH_3 ziemlich leicht zu einer opalisierenden Lsg. gelöst, u. aus dieser kann das Harz mit einer Säure gefällt werden. Dammar giebt mit wss. Ammoniak einen gelblichen oder rötlichen Auszug, der beim Übersättigen mit Säure keine oder nur eine schwache Opaleszenz zeigt. Schüttelt man 2 g eines gepulverten Gemisches beider Harze mit 20 ccm NH_3 von D. 0,96, läſst dann $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde stehen, filtriert u. säuert das Filtrat mit Essigsäure an, so giebt ein 5% Kolophonium enthaltender Dammar Abscheidung einiger Flocken. Bei 10% Kolophonium war die Abscheidung sehr stark, u. ein Gemisch mit 20% Kolophonium gab mit wss. NH_3 eine Gallerte, die sich nicht filtrieren ließs. (PRu. **31**. 609—12. 27/9.) BODLÄNDER.

Patente.

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung von Wolle und Seide grau bis schwarz färbenden Azofarbstoffen.* Es sollen graue bis tiefschwarz färbende Azofarbstoffe aus den monoalkylierten Substitutionsprod. des β-Naphtylamins hergestellt werden, indem diese mit den Diazoverb. derjenigen Amidoazonaphtalinsulfosäuren vereinigt werden, welche bei der Einw. von α-Diazonaphtalindisulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen. Von den sekundären Derivaten des β-Naphtylamins kommen zur Verwendung: Monomethyl-β-naphtylamin, Monoäthyl-, Monobutyl- und Monoamyl-β-naphtylamin. Die neuen Farbstoffe aus diesen Basen zeichnen sich vor den entsprechenden Derivaten des α- und β-Naphtols sowohl durch ihren dunklen Ton, als durch eine größere Färbekraft aus. (Pbl. **13**. 676. DRP. 63477. 5/7. 90.)

L. Casella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination von einem Äquivalent Diamido-α-naphtalindisulfosäure mit ein oder zwei Äquivalenten p-Nitrodiazobenzol.* Die Diamido-α-naphtalindisulfosäure, welche durch Dinitrierung und Red. aus der EBERT-MERZ'schen α-Naphtalindisulfosäure erhalten wird, läßt sich mit ein, bezw. zwei Äquivalenten p-Nitrodiazobenzol zu einem violetten, bezw. blauschwarzen Azofarbstoff vereinigen. Diese Prod. sind durch ihr Egalisierungsvermögen und ihre Intensität ausgezeichnet; auch lassen sich dieselben auf chromgebeizter Wolle fixieren. (Pbl. **13**. 677. DRP. 63507. 27/3. 91.)

J. Cathrein, Salzburg, *Apparat zur Darstellung von Seife unter Verwendung von Mineralöl.* In diesem von einem Dampfmantel umgebenen Mischungscylinder, welcher den Seifenleim und das mit ihm zu vermischende Mineralöl aufnimmt, bewegt sich ein Kolben auf und nieder, in welchem schräge Bohrungen angebracht sind, durch welche hindurch das Gemisch von Seife und Mineralöl abwechselnd von einer Seite des Kolbens auf die andere tritt, so daß auf diese Weise eine sehr innige Mischung bewirkt wird. Mit diesem durchlöcherten Kolben ist ein zweiter einfacher Kolben verbunden, dessen hohle Stange die Stange des ersten Kolbens umschließt und dazu dient, nach Kuppelung mit demselben die fertige teigähnliche Seifenmasse aus dem Mischungscylinder herauszupressen. Durch ein Rohr wird flüssiger Seifenleim und durch ein anderes Rohr Mineralöl in den Cylinder eingeführt, während ein drittes Rohr zur Entleerung dient. (Pbl. **13**. 575. DRP. 62556. 19/11. 90.)

J. Nörth, New-York, *Darstellung von Photographien mittels Guajaretinsäure als lichtempfindliche Substanz.* Die verwendete Guajaretinsäure wird in folgender Weise dargestellt: 2 Gewichtsteile Guajakharz werden in 10 Gewichtsteilen A. gel., die Lsg. wird filtriert und bis zu einer dünnen Sirupkonsistenz konz. Alsdann wird die Lsg. mit einer h. gesättigten Lsg. von einem Gewichtsteil Kalihydrat gemischt, worauf dieselbe nach 24stündigem Stehen eine Masse von der Konsistenz des Ganzzeuges in der Papierfabrikation bildet u. durch ein Filtertuch abgepreßt wird. Der Rückstand wird sorgfältig gewaschen, zunächst mit A., darauf mit W. und schließlich aus verd. A. umkrystallisiert.

Zur Herstellung eines photographischen Bildes auf einer harten Oberfläche (Metall, Porzellan, Glas etc.) werden zunächst 100 Gewichtsteile krystallisierter Guajaretinsäure, oder, um einen lichtempfindlicheren Überzug zu erhalten, 120 Gewichtsteile trocknen, amorphen guajaretinsauren Silbers oder die entsprechende Menge des Zink-, Blei- oder Magnesiumsalzes in 500 Gewichtsteilen Benzol aufgelöst. Die genannten Salze sollen mit 3—4 % eines oder mehrerer Anilinfarbstoffe, z. B. Anilinviolett, welche als Sensibilisatoren wirken, angewandt werden. Alsdann wird eine Gummilsg. hergestellt, indem 7,5 Gewichtsteile trocknen Kautschuks in 500 Gewichtsteilen Benzol gel. werden. Beide Lsgg. werden hierauf sorgfältig gemischt, und die gut gereinigte Oberfläche, auf welcher das Bild erzeugt werden soll, wird mit der so gewonnenen Mischung überzogen. Durch Belichtung unter einem Negativ oder durchscheinenden Positiv werden die belichteten Stellen gehärtet und für das Entwicklungsbad unl. gemacht. Letzteres kann aus einer Mischung von 1 Gewichtsteil Benzol u. 5 Gewichtsteilen Terpentingeist bestehen. (Pbl. **13**. 668. DRP. 62662. 20/5. 91.)

The Liverpool Patent Soap Company Limited, Liverpool, *Darstellung einer Mineralölseife.* Ein Mineralöl soll in dem Verhältnis in Terpentinöl oder überhaupt Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{8n}H_{8n}$ oder in deren Oxydationsprod. gel. werden, dafs der K. der Mischung, welcher nicht gleich dem Durchschnitts-K. ist, dem des Wassers innerhalb 30° C. nahe kommt. Diese Mischung wird zu gewöhnlicher erhitzter gel. Seife hinzugesetzt. Als Beispiel für die Mischung werden 8 Teile Terpentinöl und 1 Teil Paraffin oder Alkylen angegeben, worunter nach Angabe der Patentschrift auch Destillationsprod. des Petroleums verstanden werden sollen. (Pbl. **13**. 675. DRP. 62706. 7/3. 91.)

J. Saxl und **L. Oberländer**, Wien, *Darstellung eines wasserbeständigen Klebstoffs.* Celluloselauge wird mit einer Lsg. einer Proteïnsubstanz (Chondrin, Glutin, Leim, Blut, Albumin, Caseïn, Fibrin) vermischt und diesem Gemisch wird verd. Schwefelsäure oder die Lsg. eines sauer reagierenden Salzes (Alaun, Ferrosulfat) zugesetzt, worauf sich das wasserbeständige Klebmittel ausscheidet. (Pbl. **13**. 653. DRP. 63042. 18/9. 91.)

Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M., *Darstellung von Säureanhydriden, Säurechloriden und gechlorten Säuren der Fettreihe.* Zur Darst. der Säureanhydride werden entwässertes, fettsaures Salz und Sulfurylchlorid allmählich gemischt, und zwar zwei Moleküle Sulfurylchlorid mit sechs Molekülen Salz eines einwertigen Metalls oder ein Molekül Sulfurylchlorid mit zwei Molekülen Salz eines zweiwertigen Metalls. Das Gemisch wird dann destilliert. Die Darst. der Säurechloride gelingt bei Anwendung von einem Molekül Sulfurylchlorid auf ein Molekül eines Salzes eines zweiwertigen, bezw. zwei Moleküle eines Salzes eines einwertigen Metalls. Die gechlorten Säuren erhält man beim Kochen der betreffenden Säure mit Sulfurylchlorid am Rückflufskühler im Verhältnis von einem Molekül zu einem Molekül. (Pbl. **13**. 695. DRP. 63593. 21/3. 91.)

A. Naquet, Paris, *Darstellung von Weinsäure aus Stärke, Dextrin oder Fruchtzucker.* Zur Oxydation der Kohlehydrate benutzt man eine Mischung von Schwefelsäure mit einem salpetersauren Salz, wodurch die Oxydation, gegenüber bekannten Verf., geregelt und erleichtert wird, und die Ausbeute derart ist, dafs sich das Verf. in technischer Hinsicht lohnt. (Pbl. **13**. 849. DRP. 64401. 2/8. 91.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Phenyldimethylpyrazolon und Phenylmethyläthylpyrazolon.* Bei dem durch das Patent Nr. 40377 geschützten Verf. kann man an Stelle des Acetessigäthers die β-halogenisierten Crotonsäuren zur Anwendung bringen, wobei die Rk. in durchaus analoger Weise verläuft. Man erwärmt z. B. äquivalente Mengen von β-Bromcrotonsäure und Methylphenylhydrazin in wss. oder alkoh. Lsg. so lange, bis das Methylphenylhydrazin verschwunden ist. Aus der abgedampften, mit W. verd. Fl. wird das Antipyrin mit Natronlauge gefällt. (Pbl. **13**. 798. DRP. 64444. 9/10. 90.; V. Zus.-Pat. zu 26429. 22/7. 83.; IV. Zus.-Pat. zu 42726; **88**. 843.)

J. Berlinerblau, Sosnowice, Russ. Polen, *Darstellung von p-Phenetol- und p-Anisolcarbamid.* Die kostspielige und nicht ungefährliche Herstellungsweise des als Süfsstoff zu verwendenden p-Phenetolcarbamids aus cyansaurem Kali und salzsaurem p-Phenetidin wird durch das vorliegende Verf. ersetzt. Dasselbe beruht darauf, dafs 1 Molekül Phosgen mit 2 Molekülen p-Phenetidin eine intermediäre Verbindung, $C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NHCOCl}$, erzeugt, welche beim Behandeln mit Ammoniak das p-Phenetolcarbamid liefert. Die Bildung von disubstituiertem Harnstoff wird dadurch vermieden, dafs man in verdünnten Lösungen und unter Vermeidung von Erwärmung arbeitet. Ersetzt man bei diesem Verfahren das p-Phentetidin durch das p-Anisidin, so erhält man das ebenfalls stark süfsschmeckende p-Anisolcarbamid. (Pbl. **13**. 694. DRP. 63485. 2/7. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 15. November 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. Nr. 23. 7. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. E. O. de Visser, *Beobachtungen am Manokryometer.* Zur genauen Prüfung der THOMSON'schen Gleichung, welche die Änderung des F. einer Fl. durch Druck berechnen läfst:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma-\tau)}{Er}\ 10333,$$

wählte Vf. Essigsäure, die durch wiederholtes Ausfrieren gereinigt wurde. Das so erhaltene, wohl bisher in gröfster Reinheit dargestellte Präparat schmolz bei 16,5965°; die D. betrug im flüssigen Zustande 1,053 18, im festen 1,265 85; die Volumvermehrung $\sigma-\tau$ beim Schmelzen eines Kilogramms berechnet sich zu 159,5 ccm³.

Zur Ermittlung der Änderung des F. durch Druck, d. h. des Differentialquotienten $\frac{dT}{dp}$, diente ein sinnreicher, vom Vf. als „*Manokryometer*" bezeichneter Apparat; er besteht einfach aus einem grofsen umgekehrten, dickwandigen Thermometer, dessen kapillarer Stiel beim Reservoir nach oben gebogen ist u. in ein Quecksilbermanometer ausläuft. Das Reservoir enthält ca. 46 ccm Eisessig; unten wird es durch Quecksilber abgeschlossen. Indem der Apparat in Bäder von verschiedenen, wenig unter dem F. der Essigsäure gelegenen Temperaturen getaucht wird, wird durch Ablesen des Quecksilberniveaus der maximale Druck bestimmt, der bei der betreffenden Temperatur infolge der teilweisen Erstarrung der Essigsäure ausgeübt wird. Vf. fand so:

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}02435.$$

Die Schmelzwärme r wurde aus der Differenz der Lösungswärmen von flüssiger u. fester Essigsäure zu 46,42 Cal. bestimmt; aufserdem benutzte Vf. zur Bestimmung von $\frac{\sigma-\tau}{r}$ einem dem BUNSEN'schen Eiskalorimeter nachgebildeten Apparat, der mit Eisessig anstatt mit W. beschickt wurde; der so erhaltene Wert stimmte gut mit dem direkt erhaltenen überein. Berechnet man aus $T = 289{,}6$, nach Wärmeäquivalent $E = 425{,}5$ u. den oben angegebenen Daten den Differentialquotient $\frac{dT}{dp}$, so ergiebt sich:

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}0242,$$

also in völliger Übereinstimmung mit dem direkten Ergebnis des Experiments. (Inauguraldiss. Utrecht. ref.; ZP. **9**. 767—69.) NERNST.

E. Nickel, *Über graphochemisches Rechnen.* I. *Anwendung auf die Kalknatrongläser.* II. *Zur Graphochemie des Schiefspulvers.* Ähnlich wie früher (**92**. I. 283. 445) zeigt Vf., wie man durch Eintragung der Analyse in ein Koordinatensystem zu einer übersichtlichen Darst. gelangen kann; beim ersten Beispiel dient zweckmäfsig als Abszisse der Ca-, als Ordinate der Na_2O-Gehalt; beim zweiten in entsprechender Weise der S-, bezw. KNO_3-Gehalt. Dies Verf. soll vor allen den Zusammenhang

zwischen prozentischer u. atomistischer Zus. klar zum Ausdruck bringen. (ZP. **10**. 450—58. 18/11; Sep. v. Vf.) NERNST.

Lash Miller, *Über die Umwandlung chemischer Energie in elektrische.* Nach der noch immer vielfach benutzten, obwohl thermodynamisch bereits als irrig erwiesenen Regel, daſs die Wärmetönung eines galvanischen Elementes das Maſs für die von ihm gelieferte elektrische Energie sei, müſste die Spannung eines umkehrbaren Elementes einen Sprung erleiden, wenn eins der benutzten Metalle schmilzt; denn die Wärmetönung der stromliefernden chemischen Prozesse ändert sich um den Betrag der Schmelzwärme. Die Thermodynamik hingegen verlangt, daſs die Spannungskurve bei diesem Temperaturpunkte zwar eine plötzliche Richtungsänderung erfährt, daſs aber beim F. selber das Metall im flüssigen und im festen Aggregatzustande gleiche elektromotorische Wirksamkeit besitzt, weil die Schmelzung bei konstant erhaltener Temperatur keine Arbeitsleistung bedingt.

Zur Prüfung dieser Frage untersucht Vf. folgende drei Kombinationen:

Blei, Zink- und Kaliumchlorid, Silber;

Quecksilber, verd. Schwefelsäure, amalg. Kadmium;

Zinn, Gemisch von Kalium- Natrium- und Calciumnitrat, Silber.

In allen drei Fällen änderte sich die elektrische Kurve stetig mit der Temperatur; weder beim F. des Pb (316,5°), noch des Hg (hier fehlt die Angabe, bei welcher Temperatur dem vom Vf. benutzten Alkoholthermometer zufolge das Hg schmolz. D. Ref.) noch des Sn (225°) lieſs die beginnende Verflüssigung einen Sprung erkennen. Im letzten Falle war die Spannung des Elementes überhaupt im beobachteten Temperaturinterwall so gut wie konstant, in den beiden ersten Fällen hingegen war ein Richtungswechsel der Kurve unverkennbar. (ZP. **10**. 459—66. 18/10. Physik.-Chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Die Hydrate des Eisenchlorids.* Von den Hydraten des Eisenchlorids war bisher sicher $Fe_2Cl_6.12H_2O$, sowie ein zweites mit *5* oder $6H_2O$ bekannt. Die systematisch auf Grund der modernen Theorie heterogener, chemischer Gleichgewichtszustände vom Vf. durchgeführte Unters. ergab die Zus. des obigen, bisher fraglichen Hydrats und die Entdeckung zweier neuer.

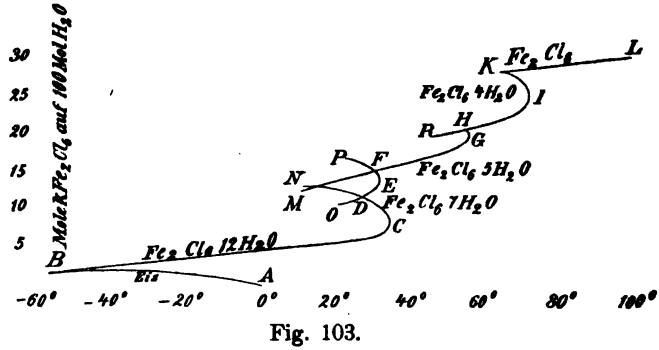


Fig. 103.

Beistehende Kurvenzeichnung (Fig. 103) giebt eine völlige Übersicht eines aus Fe_2Cl_6 und H_2O aufgebauten Systems. Kurve *BC* entspricht der Löslichkeit von $Fe_2Cl_6.12H_2O$ in W., bei 37° schm. das Hydrat, d. h. die Zus. seiner gesättigten Lsg. wird in diesem Punkte gleich der des Hydrats. Setzt man zum geschmolzenen Hydrat wasserfreies Eisenchlorid, so gelangt man auf die Kurve *CDN;* die beiden Äste, die von *C* ausgehen, lassen sich auffassen als die Kurven, die der durch Zusatz von H_2O *(CB)* oder von Fe_2Cl_6 *(CDN)* erzeugten Gefrierpunktserniedrigung jenes

Hydrates entsprechen. Unterhalb des F. des reinen Hydrates sind also zwei gesättigte Lsgg. darstellbar, deren eine mehr, deren andere weniger W. enthält, als das mit der Lsg. im Gleichgewichte befindliche Hydrat; diese so überaus merkwürdige Erscheinung, die Vf. zuerst beim Hexahydrat des Chlorcalciums entdeckte, findet sich bei den übrigen Hydraten des Eisenchlorids wieder. Als Vf. die Löslichkeitskurve des $5H_2O$-Hydrats untersuchte, stieſs er auf gewisse Unregelmäſsigkeiten, die ihm die Existenz eines neuen Hydrats vermuten lieſsen und zur Entdeckung von $Fe_2Cl_6.7H_2O$ führten; es schmilzt bei 32,5° u. zeigt ebenfalls zwei Äste. Der stabile Tl. seiner Löslichkeitskurve erstreckt sich nur über *DEF*, d. h. von 27,4—32,5° u. von 30—32,5°. Ohne eine derartig systematische Unters. hätte dies Hydrat kaum aufgefunden werden können. Kurve *NFGH* entspricht dem $5H_2O$-, *RHIK*-, dem $4H_2O$-Hydrat. Bei *K* schlieſst sich die fast geradlinig verlaufende Löslichkeitskurve *KL* des wasserfreien Chlorids an. Schlieſslich bestimmte Vf. noch die Kurve des Gleichgewichts zwischen Eis und Eisenchloridlsg., bei *B* liegt der Schnittpunkt der Gefrierpunktskurve und der Löslichkeitskurve des wasserreichsten Hydrats; also der Punkt, wo sich das sogenannte „Kryohydrat“ bildet. — Die in Tabellen übersichtlich zusammengestellten Bestimmungen wurden entweder durch Titrierung des Chlorgehalts mit Silber- und Rhodanlsg. oder durch Wägung des Fe_2O_3-Nd. erhalten.

Die Kurvenstücke *DN*, *FM*, *DO*, *FP*, *HR* entsprechen labilen Zuständen; im Schnittpunkte *B* sind Eis und das wasserreichste Hydrat, in *D*, *F*, *H* je die benachbarten Hydrate, im *K* schlieſslich wasserärmstes Hydrat und wasserfreies Salz mit einander im Gleichgewichte; die Zus. der Lsgg. liegt in allen diesen Punkten zwischen derjenigen der beiden festen Körper, weil daselbst stets der zweite Ast der Löslichkeitskurve des höheren mit dem ersten Aste des nächst niedrigen zusammenstoſsen. Die bezeichneten Punkte liegen bei —55°, 27,4°, 30°, 55°, 66°, und es sind dies gleichzeitig die Temperaturen, bei denen die Lsgg. zu Gemischen der beiden Hydrate erstarren.

Um eine anschauliche Übersicht über die obwaltenden Verhältnisse zu erhalten, denke man sich Konzentration und Temperatur einer Eisenchloridlsg. durch einen Punkt gegeben, der rechts des durch die Kurvenstücke *ABCDEFGHIKL* abgegrenzten Gebiets liegt; durch Abkühlung durchläuft die Lsg. zuerst eine horizontale Linie gleichbleibender Zus. und wird bei einer bestimmten Temperatur eins der Kurvenstücke, z. B. *FGH* schneiden. Übersättigung ausgeschlossen, wird in diesem Augenblicke Ausscheidung des festen Körpers erfolgen, zu dem das Kurvenstück gehört, also z. B. von $Fe_2Cl_6.5H_2O$; bei weiterer Abkühlung wird die Kurve nach niedrigen Temperaturen hin durchlaufen, bis man ihren Endpunkt erreicht, wo noch ein zweiter, fester Körper auftritt, und völlige Erstarrung erfolgt. Hätte die Lsg. genau die Zus. eines Hydrats, so würde sie bei seiner Schmelztemperatur, hätten sie die einem der Schnittpunkte der Kurven zweier benachbarter Hydrate entsprechende Zus., so würde sie bei diesen Temperaturpunkten vollständig erstarren. Flüssige Lsgg. links vom Kurvenstück sind übersättigt und daher nicht stabil. Ein merkwürdiges Verhalten würde man beim Verdunsten einer Eisenchloridlsg. beobachten, am auffallendsten zwischen 30 und 32°. Daselbst würde eine verd. Lsg. durch Wasserdampfentziehung zuerst eintrocknen zu $Fe_2Cl_6.12H_2O$, nachher verflieſsen, dann eintrocknen zu $Fe_2Cl_6.7H_2O$, nochmals verflieſsen und zum dritten Male eintrocknen zu $Fe_2Cl_6.5H_2O$, und die ganze Reihenfolge dieser Erscheinungen entspricht stabilen Zuständen.

Schlieſslich hat Vf. noch die Dampfspannungen einiger Lsgg. gemessen, sowie die Lösungswärmen der Hydrate; die Lösungswärmen in der gesättigten Lsg. haben negative Werte und sind daher thermodynamisch in Übereinstimmung mit dem Zuwachs der Löslichkeit bei Temperatursteigerung. (ZP. **10**. 477—503. 18/11. Lab. Leiden.)

NERNST.

L. de Coppet, *Temperatur des Dichtigkeitsmaximums wässeriger Lösungen* Sei M das Gewicht der Substanz, die in 100 ccm W. gel. ist, C die Erniedrigung des Gefrierpunktes des W., D die Erniedrigung der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des W. und A das Atomgewicht der gelösten Substanz. Vf. hat früher (in den Jahren 1871 und 1872) die Quotienten $\frac{C}{M}$ und $\frac{D}{M}$ als Erniedrigungskoeffizienten des Erstarrungspunktes und der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums bezeichnet. Er hat dann die Prodd. $\frac{C}{M} . A$ und $\frac{D}{M} . A$ atomistische Erniedrigungen des Erstarrungspunktes und der Temperatur des Dichtemaximums genannt. Vf. hat zuerst das folgende Gesetz erkannt und an einer grofsen Zahl Salze, sowie an Kali und Natron bestätigt: Substanzen derselben Art und Konstitution haben nahezu dieselbe molekulare Erniedrigung des Erstarrungspunktes. Dieses von RAOULT bestätigte Gesetz hat infolge der wichtigen Arbeiten dieses Forschers eine allgemeine Bedeutung erlangt. DESPRETZ hat (1839) die Temperatur des Dichtemaximums von mehreren anorganischen Salzlsgg., von Kali, Schwefelsäure und A. bestimmt. Er hat erkannt, dafs die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums unter 4° nahezu dem Gewichte der in 100 Teilen W. gel. Substanz proportional ist. Dieses Gesetz, das man das Gesetz von DESPRETZ nennen könnte, entspricht dem Gesetze von BLAGDEN über die Erniedrigung des Gefrierpunktes.

Durch die Unters. der Verss. von DESPRETZ hat Vf. früher gefunden, dafs zwischen dem Erniedrigungskoeffizienten der Temperatur des Maximums und dem Atomgewichte der gel. Substanz eine analoge Beziehung besteht, wie sie Vf. für den Erstarrungspunkt gefunden hat. Die Resultate eigener Verss. über die Temperatur des Maximums (obwohl noch unvollständig) gestatten jetzt, in Verb. mit den Beobachtungen von DESPRETZ, den Satz auszusprechen, dafs Substanzen von ähnlicher, manchmal aber auch von sehr verschiedener Natur, nahezu dieselbe molekulare Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums haben.

Dieses Gesetz findet seine Bestätigung innerhalb derselben Grenzen, wie das Gesetz, das sich auf die Gefrierpunktserniedrigung bezieht. Man weifs, dafs thatsächlich das Verhältnis $\frac{C}{M}$ nicht immer konstant ist, wenn M sich vermehrt, wie es das Gesetz von BLAGDEN verlangt, sondern, dafs es oft steigend, manchmal fallend ist. Dasselbe gilt für das Verhältnis $\frac{D}{M}$, und zwar ist, sehr bemerkenswert, $\frac{D}{M}$ steigend, wenn $\frac{C}{M}$ steigend ist, und fallend, wenn auch $\frac{C}{M}$ fällt. Eine Ausnahme wurde bis jetzt nirgends, aufser bei dem Äthylalkohol, gefunden. Gemische von W. und A. fügen sich dem Gesetze von BLAGDEN, aber die Veränderung ihrer Temperaturen des Maximums sind anormal.

Vf. hat gefunden, dafs auch zwischen der Gefrierpunktserniedrigung (C) und der Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums (D) eine bemerkenswerte Beziehung besteht. Alle bis jetzt untersuchten Substanzen (mit Ausnahme des A. und vielleicht auch der Schwefelsäure) kann man mit Bezug auf den Wert des Verhältnisses $\frac{D}{C}$ in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe wird von Substanzen gebildet, die die Temperatur des Dichtemaximums des W. ungefähr viermal mehr als den Erstarrungspunkt erniedrigen. Diese Gruppe umfafst bis jetzt: Kali, Oxalsäure, die Chloride von Na, K u. Ca u. Jodkalium. Die zweite Gruppe umfafst die Substanzen, die, wie der Zucker, die Alkalicarbonate und Sulfate, die Temperatur des Maximums 7—8mal mehr als die Temperatur des Gefrierpunktes erniedrigen. End-

lich ist für eine dritte Gruppe, welche bis jetzt keinen anderen Repräsentanten als Kupfersulfat hat, das Verhältnis zwischen den beiden Erniedrigungen ungefähr 11 oder 12. Man sieht, daſs sich diese drei Werte für das Verhältnis $\frac{D}{C}$ untereinander ungefähr wie 1 : 2 : 3 verhalten. (Cr. **115**. 606—7. [24/10.].) SACHSSE.

Thomas Ewan und **W. R. Ormandy**, *Eine Methode zur Messung der Dampfdrucke von Lösungen.* Die Methode beruht auf der Anwendung eines Kondensationshygrometers, u. die Vff. benutzten den Apparat Fig. 104. Das Glasgefäſs *AB*, welches die zu untersuchende Lsg. enthält, besteht aus einem cylindrischen Gefäſs von 13 cm Länge u. 4,5 cm Durchmesser, mit einem engeren Halse von 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser und einem seitlichen Rohr *K*, welches den Rührer *C* aufnimmt. Der Platinring desselben berührt die Seitenwände von *B*, so daſs diese durch die Lsg. feucht gehalten werden. Das Hygrometer *EF* besteht aus der Hülse *F*, aus dünnem, poliertem Silber und ist mit dem Glasrohr *ED* durch eine Stanniolpackung u. geschmolzenen Schwefel verkittet, so daſs keine Ätherdämpfe hindurchdringen können. Bei *E* befindet sich ein doppelt durchbohrter Kork mit einem Thermometer und einem offenen Glasrohr, welches in den Ä. taucht. Das seitliche Rohr bei *E* ist mit einem Aspirator verb., welcher die Regulierung des Luftstroms gestattet. Das Hygrometer gleitet lose im Rohre *AK* u. wird durch eine Verdickung bei *A* festgehalten. Um die Temperatur konstant zu erhalten, wurde ein Wasserbad nach OSTWALD von 16 l Inhalt angewandt. Die Beleuchtung der Silberhülse erfolgte durch Lampe und Linse, die Beobachtung des Beschlages durch eine Lupe. Die Reinigung der Hülse geschah mittels eines Waschleders und Goldarbeiterrot.

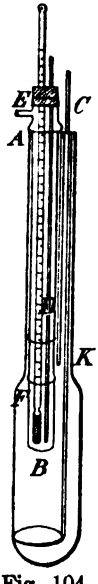


Fig. 104.

Durch Bestimmung der Dampfspannung von reinem W. wurde die Genauigkeit kontrolliert. Für Kochsalzlsgg. mit c Grammmolekülen NaCl in 1000 ccm W. ergab sich das Verhältnis f : f' des Dampfdruckes von reinem W. zum Dampfdruck der Lsg. wie folgt:

	f/f'			
c	21°	18°	15°	Mittel
0,5	1,017	1,017	1,017	1,017
1,0	1,038	1,033	1,036	1,036
2,0	1,073	1,067	1,075	1,072
3,0	1,119	1,110	1,122	1,117
4,0	1,183	1,180	1,179	1,181
5,0	1,250	1,247	1,245	1,247
6,0	1,310	1,310	—	1,310

Die Zahlen stimmen ziemlich gut mit den aus den Beobachtungen von DIETERICI, TAMMANN und EMDEN berechneten.

Auch für Lsgg. von $CuCl_2.2H_2O$ wurde f : f' bei 21, 18, 16 und 14,5° berechnet. Bei s-Grammen $CuCl_2$ in 1 g W. und 21° betrug f : f':

s	0,0169	0,0323	0,0560	0,0805	01299	0,2018
f/f'	1,006	1,012	1,023	1,040	1,053	1,092

t	Brenztraubensäure.	Acetessigester.	Äthylacetessigester.	Äthylidenacetessigester.	Lävulinsäure.	Acetondicarbonsäureester.	Acetylaceton.	Methylacetylaceton.	Äthylacetylaceton.
4°	1,2881	—	0,9937	1,1082	1,1524	1,1269	0,9925	0,9925	0,9711
10°	1,2808	—	0,9879	1,1027	1,1462	1,1209	0,9863	0,9878	0,9660
15°	1,2752	—	0,9838	1,0986	1,1421	1,1165	0,9819	0,9837	0,9620
20°	1,2700	—	0,9800	1,0950	1,1386	1,1126	0,9781	0,9801	0,9584
25°	1,2649	—	0,9767	1,0914	1,1358	1,1090	0,9745	0,9768	0,9541
30°	—	—	—	—	—	1,1046	0,9701	0,9736	0,9519
35°	—	—	—	—	—	1,1023	0,9676	0,9707	0,9488
40°	—	—	—	—	—	1,0993	0,9645	0,9678	0,9460
45°	—	—	—	—	—	1,0963	0,9615	0,9651	0,9433
50°	—	—	—	—	—	1,0934	0,9587	0,9623	0,9407
55°	—	—	—	—	—	1,0908	0,9560	0,9596	0,9382
60°	—	—	—	—	—	1,0885	0,9533	0,9570	0,9359
65°	—	—	—	—	—	1,0863	0,9506	0,9544	0,9338
70°	—	0,9941	—	—	—	1,0841	0,9481	0,9518	0,9317
75°	—	0,9913	—	—	—	1,0821	0,9457	0,9494	0,9295
80°	—	0,9888	—	—	—	1,0801	0,9434	0,9472	0,9275
85°	—	0,9865	—	—	—	1,0783	0,9413	0,9451	0,9255
90°	—	0,9843	—	—	—	1,0767	0,9394	0,9434	0,9238
95°	—	0,9824	—	—	—	1,0753	0,9376	0,9419	0,9223
100°	—	0,9809	—	—	—	1,0740	0,9359	0,9405	0,9208
Molekulare	t 14,5°	t 90,5	t 17,8	t 19,6	t 14,5	t 16.2	t 15,2	t 15,5	t 18,8
magnetische	3,557	6,470	8,329	9,370	5,548	9,608	7,1390	7,263	7,890
Drehung						t 94	t 85,7	t 92	t 92.9
						9,374	6,583	6,675	7,562
		s	0,2480		0,2945	0,4398			
		f/f'	1,125		1,146	1,235			

Es wurde versucht, aus diesen Daten nach der KIRCHHOFF'schen Formel die Lösungswärme des Kupferchlorids zu berechnen. Die berechneten Zahlen von $\frac{dQ}{dm}$ betrugen für s = 0,05, 0,1 und 0,2, resp. 0,61, 1,21 und 2,94. Die nach THOMSEN gefundenen, resp. 0,22, 0,78, 2,48. Die grofsen Abweichungen werden durch den starken Einfluſs von Fehlern in der Bestimmung des Dampfdrucks hervorgerufen. Berechnet man umgekehrt aus den THOMSEN'schen Zahlen f', so findet eine gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung u. Berechnung statt. (JCh. **61**. 769—81. Oktober. Owens College.) BODLÄNDER.

W. H. Perkin, *Die magnetische Drehung von Verbindungen, in welchen die Acetylgruppe angenommen wird, oder welche Ketonderivate sind.* Die Unterss., über welche eine vorläufige Mitteilung **92**. II. 145 gegeben wurde, hatten hauptsächlich den Zweck, zu entscheiden, ob der Acetessigester u. die ihm ähnlichen Körper Ketonderivate oder ungesättigte Hydroxylverbb. sind. Für diese Entscheidung muſs man die magnetische Drehung der untersuchten Verb. unter der Annahme berechnen, daſs sie ein Keton- oder ein Hydroxylderivat sind u. prüfen, welcher Wert mit dem gefundenen am besten übereinstimmt. Für die Berechnung giebt es zwei Wege. Wäre z. B. der Acetessigester eine Hydroxylverb., hätte er also die Konstitution $CH_3.C(OH):CH.CO_2C_2H_5$ eines Oxycrotonsäureäthers, so würde sein Drehungsvermögen das der entsprechenden gesättigten Verb., des Oxybuttersäureesters, um den Wert 1,112 übertreffen, da es sich in einer grofsen Anzahl von Bestimmungen ergeben hat, daſs eine gesättigte Verb. ein um diesen Wert geringeres Drehungsvermögen besitzt,

t	Acetonoxalsäuremethyläther.	Acetonoxalsäureäthyläther.	Diacetessigsäureäthylester.	Diacetylaceton.	β-Amidokrotonsäureäther.	Benzoylessigester.	Benzylaceton.	Acetophenonoxalmethyläther.	Acetophenonoxaläthyläther.
4°	—	—	1,1073	—	—	1,1311	—	—	—
10°	—	—	1,1072	—	—	1,1259	—	—	—
15°	—	1,1318	1,0967	—	1,0273	1,1219	—	—	—
20°	—	1,1277	1,0950	—	1,0239	1,1186	—	—	1,1867
25°	—	1,1239	1,0889	—	1,0207	1,1154	—	—	1,1839
30°	—	1,1203	1,0854	—	1,0178	1,1126	—	—	1,1811
35°	—	1,1169	1,0819	—	1,0150	1,1099	—	—	1,1734
40°	—	1,1137	1,0786	1,0681	1,0124	1,1073	—	—	1,1758
45°	—	1,1107	1,0754	1,0660	1,0099	1,1050	—	—	1,1734
50°	—	1,1079	1,0724	1,0639	1,0076	1,1029	—	—	1,1702
55°	—	1,1052	1,0696	1,0620	1,0054	1,1008	—	—	1,1682
60°	1,1589	1,1026	1,0670	1,0601	1,0034	1,0990	1,0899	—	1,1674
65°	1,1562	1,1000	1,0646	1,0583	1,0015	1,0973	1,0862	1,1574	1,1657
70°	1,1536	1,0976	1,0622	1,0564	0,9997	1,0957	1,0898	1,1551	1,1641
75°	1,1512	1,0952	1,0598	1,0547	0,9981	1,0943	1,0834	1,1528	1,1625
80°	1,1489	1,0928	1,0575	1,0531	0,9965	1,0930	1,0823	1,1504	1,1611
85°	1,1467	1,0906	1,0553	1,0515	0,9950	1,0919	1,0812	1,1481	1,1600
90°	1,1450	1,0888	1,0534	1,0504	0,9937	1,0910	1,0805		1,1592
95°	1,1439	1,0872	1,0516	1,0497	0,9925	1,0903	1,0801		1,1589
100°	1,1432	1,0860	1,0499	1,0494	0,9913	1,0896	1,0800		1,1588
Molekulare	t 66	t 20	t 19,8	t 59	t 15,8	t 18,8	t 63,2	t 66,5	t 47,5
magnetische	8,876	10,127	10,678	10,223	10,775	16,393	18,782	21,511	22,160
Drehung		t 89,5	t 92,6	t 96,3	t 86,5	t 100,6			
		9,820	10,449	7,587	10,494	15,908			

als die entsprechende ungesättigte um zwei Atome Wasserstoff ärmere Verb. Daraus würde sich für den Acetessigäther der Wert von 7,849 ergeben, der wirkliche Wert beträgt aber 6,501, und das spricht dafür, dafs die Verb. ein Ketonderivat ist. Eine andere Möglichkeit, dies Ergebnis zu kontrollieren bietet sich in den Reihenkonstanten. Zieht man von dem Drehungsvermögen einer Substanz den mit der Anzahl der Atome C multiplizierten Wert 1,023 (den Wert für CH_2) ab, so ergiebt der Rest die Reihenkonstante für den Typus, zu welchem die Verb. gehört. Diese Reihenkonstanten bleiben in einer grofsen Anzahl Verbb. eines Typus — Aldehyde, Ketone, Säuren, Alkohole, Äther etc. — konstant. Gehört eine Verbb. zu mehreren Typen, so ist die Reihenkonstante für sie das arithmetische Mittel aus den Konstanten der einfachen Typen. Ist Acetessigester ein Keton, so ist seine Reihenkonstante 0,375, als Essigsäureäther ist sie 0,370, somit im Mittel 0,372; addiert man für die sechs C-Atome des Esters 6 × 1,023, so erhält man 6,510, während 6,501 der gefundene Wert ist.

Bestimmungen, welche auf dieser Grundlage ausgeführt wurden, ergaben die Ketonnatur für die folgenden *Monoketonverbb.:* Brenztraubensäure, Acetessigester, Äthylacetessigester, Allylacetessigester, Äthylidenacetessigester und Lävulinsäure. Der *Acetondicarbonsäureester* zeigt bei gewöhnlicher Temperatur eine etwas höhere Drehung, als einem Keton entspricht; es ist wahrscheinlich demselben etwas von der isomeren Hydroxylverb. beigemischt. Bei 94° wird die magnetische Drehung der berechneten gleich, u. es folgt daraus, dafs die Temperaturerhöhung die Umlagerung der Hydroxylverb. in das Keton bewirkt. Von den Diketonverbb. enthalten bei gewöhnlicher Temperatur:

	Prozente Ketonderivat.	Prozente Hydroxylderivat.	Prozente Dihydroxylderivat.
Acetylaceton	—	80	20
Methylacetylaceton	46,4	53,6	—
Äthylacetylaceton	74,0	26,0	—

Es begünstigt also die Ggw. von Fettalkylen die Ketonform, während das Radikal $CO_2C_2H_5$ die Hydroxylform begünstigt. Bei ca. 95° haben Methyl- und Äthylacetylaceton eine Drehung, die der Ketonformel entspricht, Acetylaceton eine solche, die zwischen der eines Ketons u. eines Hydroxylderivates liegt. Beim Abkühlen auf 15° bleibt die Drehung zunächst etwa auf derselben Höhe und steigt erst nach längerer Zeit auf den Wert, der einem Gemisch aus einem Hydroxyl- und Dihydroxylderivat entspricht. Acetonoxalsäureäthyläther hat bei gewöhnlicher Temperatur Dihydroxylkonstitution entsprechend der Formel $CH_3.C(OH):C:C(OH).CO_2C_2H_5$, und bei 100° ist der Äther eine Hydroxyketonverb. Ähnlich verhält sich der Acetonoxalsäuremethyläther. Diacetoessigsäureäthyläther hat bei gewöhnlicher Temperatur die Formel $CH_3.C(OH):\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{C}.C(OH):CH_2$, welcher Verbindung nur 30 % eines Hydroxyketonderivates beigemengt sind. Bei 100 % nimmt die Menge des letzteren zu. Diacetylaceton hat bei 60,4° die Konstitution eines Dihydroxyketons, $CH_3.C(OH):CH.CO.CH:C(OH):CH_3$, und bei 137° die eines Hydroxydiketons. Temperaturerhöhung wirkt auf dieses Triketon stärker, als auf die Diketone. Der β-Imidosäureacetyläther, resp. β-Amidokrotonsäureäthyläther hat eine höhere Drehung, als selbst für die durch den zweiten Namen bezeichnete ungesättigten Verb. berechnet wurde.

Bei den *aromatischen Verbindungen* zeigt sich, dafs die Phenylgruppe die Hydroxylkonstitution mehr begünstigt, als die Alkyle der Fettreihe. So hat Benzoylacetonester eine höhere Drehung, als einem Ketonderivat zukommt, aber eine geringere, als für eine ungesättigte Verb. berechnet wurde. Benzoylaceton besteht bei 63,3° fast ausschliefslich aus der Hydroxylverb. Acetophenonoxalsäuremethyläther ist eine Dihydroxyverb. und ebenso der Methyläther.

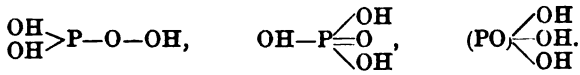
Die aus der magnetischen Drehung gezogenen Schlüsse wurden bei Acetylaceton, Methylacetylaceton, Acetonoxalsäureäthyläther, Diacetoessigsäureäthyläther, Diacetylaceton und β-Amidokrotonsäureäther auch durch Untersuchungen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens bestätigt. Auch hierbei ergab sich, dafs die Temperaturerhöhung die Umlagerungen von Keton- in Hydroxylderivate bewirkt, und dafs Rückverwandlung bei der Abkühlung nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit eintritt. — Die Bestimmungen von D., bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, und dem molekularen magnetischen Drehungsvermögen der untersuchten Substanzen sind in der Tabelle (Seite 958 u. 959) mitgeteilt. (JCh. **61**. 800—64. Oktober.) Bodl.

De Forcrand, *Wärmewert der drei Funktionen der Orthophosphorsäure.* Aus den Verss. von Berthelot und Louguinine über die Neutralisationswärmen der Orthophosphorsäure mit Natron und aus den Bestimmungen der Lösungswärme von Joly, Pfaundler und Thomson leitete Vf. die folgende Tabelle ab:

$PO_5.3HO$ fest + Na fest = H Gas + $PO_5.NaO.2HO$ fest . .	+ 60,60 Cal.
$PO_5.NaO.2HO$ fest + Na fest = H Gas + $PO_5.2NaO.HO$ fest	+ 49,20 „
$PO_5.2NaO.HO$ fest + Na fest = H Gas + $PO_5.3NaO$ fest . .	+ 38,33 „
$PO_5.3HO$ fest + 3Na fest = H_3 Gas = $PO_5.3NaO$ fest . . .	+148,13 „

Aus dem Summenwert 148,13 folgt der Mittelwert +49,38, der dem der Essigsäure und Benzoësäure (+50,17 und +49,27) sehr nahe liegt. Der Wert +38,33 liegt dem

henolwerte (+39,00) sehr nahe. Man kann für die Orthophosphorsäure die folgenen drei Formeln aufstellen, in denen P entweder drei- oder fünfwertig erscheint:



Die erste Formel nimmt zwei dem Phenol ähnliche Funktionen an. Dann erhielt man für den Säurewert $148{,}13 - 2 \times 38{,}33 = 71{,}47$, der selbst gröfser wäre als der Wert für die Salpetersäure. Die zweite Formel hat nur eine Phenolfunktion und zwei Hydroxyle, die durch die Nachbarschaft von O saurer gemacht sind. Der thermische Wert dieser beiden Funktionen würde also $\frac{109{,}8}{2} = 54{,}9$ sein. Die dritte Formel nimmt drei ähnliche, gleich saure Funktionen an.

Die beiden ersten Hypothesen müssen verworfen werden. Die erste, weil die beobachteten Zahlen +49,20 und +38,33 das Mittel + 43,76 geben, das viel höher ist als +39 Cal., der Wert der Phenolfunktion. Die Zahl +49,20 zeigt, dafs schon die zweite Funktion saurer ist als die eines Phenols. Die zweite Formel mufs verworfen werden, weil sie voraussetzt, dafs zwei von den Funktionen durch die einfache Nachbarschaft mit einem Atome O eine gröfsere Energie erlangt haben. Man begreift aber nicht, dafs dieser Umstand allein ihren Mittelwert auf +54,9 erhöht haben könnte, da diese Zahl schon gröfser ist als die bei wirklichen Säuren. Die dritte Hypothese scheint dagegen mit den sinkenden Neutralisationswärmen im Widerspruche zu stehen. Indes braucht dieser Widerspruch nur scheinbar zu sein, und Vf. glaubt, dafs diese Hypothese allein annehmbar ist. Die Orthophosphorsäure ist dreifach sauer, und jede ihrer drei Funktionen ist mit den anderen parallel. Ihr Wert ist derselbe und gleich +49,38 Cal. Das Molekül ist symmetrisch, wie bei dem Glykol, der Schwefelsäure, dem Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ und vielen anderen Verbb., die ähnliche Erscheinungen zeigen.

Die Zahlen, welche das Pyrogallol giebt, sind: +41,34, +39,09 und +35,66. Deren Differenzen betragen +2,25 und +3,43, d. h. sie sind von derselben Ordnung. Ebenso sind die Differenzen 60,6 − 49,2 und 49,2 − 38,33 fast identisch. In beiden Fällen scheint die dritte Funktion einen geringeren Säurewert zu haben, aber dieser Anschein kann sich durch intramolekulare Verbb. erklären, die sich successiv bilden und zers. Bemerkenswert ist noch, dafs die zweite Funktion der Orthophosphorsäure mit +49,2 sich dem mittleren Wert +49,38 sehr nähert. Auch bei dem Pyrogallol ist +39,09 sehr nahe dem Mittelwerte +38,70. Es mufs sich auch so verhalten, wenn es zutrifft, dafs die zweite Substitution thatsächlich drei Erscheinungen umfafst: Zerstörung der ersten intramolekularen Verb. (negativer thermischer Effekt), Substitution durch das Metall (positiver Effekt) und endlich neue intramolekulare Verb. (negativer Effekt). Da die Funktionen von gleicher Beschaffenheit sind, mufs der erste Effekt nahezu den letzten aufheben, und die für die zweite Substitution beobachtete Zahl mufs das Mafs bilden für den Substitutionswert, nicht allein für die zweite, sondern auch für jede der beiden anderen Funktionen. (C. **115**. 610—13. [24/10.*].)

SACHSSE.

Anorganische Chemie.

W. R. Hodgkinson und **C. C. Trench**, *Vorläufige Notiz über die Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Sulfate.* Beim Erhitzen von Silber-, Quecksilber- und Wismutsulfat in trocknem NH_3 geht W. und *Ammoniumthionamat* $SO{<}^{ONH_4}_{NH_2}$ über, welches in W. Ammoniumsulfat bildet, und die Metalle bleiben regulinisch

zurück; die Rk. erfolgte bei F. des Zinks. Bleisulfat reagierte erst bei höherer Temperatur mit NH_3, wobei sich Metall und etwas Bleisulfid bildete. Ähnlich, aber unter Bildung von mehr Sulfid, reagierte Thalliumsulfat. Trocknes oder krystallisiertes Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat wurde durch NH_3 zu metallischem Eisen reduziert, welches 1—2% S enthielt. Die Sulfate von Zink, Magnesium, Kobalt, Nickel, Mangan und Chrom hinterlassen einen aus dem Sulfid und dem Oxyd des Metalls bestehenden Rückstand. Wasserfreies oder mit W. krystallisiertes Kupfersulfat absorbierte viel NH_3 und schmolz unterhalb 200°, wurde schwarz und begann, sich bei 400° zu zersetzen, wobei fast reines metallisches Kupfer zurückblieb. Das Sublimat, welches sich bei der Rk. mit Kupfersulfat schon bei niedriger Temperatur bildete, wurde mit Ätzkalilsg. destilliert; das Dest. reduzierte FEHLING'sche Lsg., und daraus folgert der Vf., daſs eine geringe Menge Hydrazin neben dem Thionamat im Sublimat enthalten ist. (British Association Edinburgh Meeting 1892; ChN. **66**. 223. 4/11.)

BODLÄNDER.

E. Přiwoznik, *Behelfe zum Schmelzen und zur richtigen Dichtebestimmung des Tellurs.* Um aus Rohtellur einen guten Regulus auszuschmelzen, erhitzt man dasselbe in schwer schmelzbaren, an einem Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenen Glasröhren, indem man einen Strom von H-Gas darüber leitet. Ohne H schmilzt das Tellur infolge seines Gehaltes an telluriger Säure häufig nicht gut wieder, der H bewirkt auch gleichzeitig eine Entfernung des Selens als H_2Se. Das Tellur läſst sich auch im H-Strome destillieren, am besten aus einem in einer Verbrennungsröhre liegenden Porzellanschiffchen. Es setzt sich in den kälteren Teilen der Röhre an, teils in glänzenden Tröpfchen, teils in spieſsigen Säulen mit vielfach gestreiften und vertieften Flächen. Der Winkel des sechsseitigen Pismas beträgt 60°. Statt des Rhomboeders erscheint stets ein Conoïd ohne Spur von Flächenfacetten. Die D. 18,2 des reinen Te wurde vom Vf. zu 6,2459 bestimmt. Zu beachten dabei ist, daſs der Tellurregulus meist feine Sprünge enthält, aus denen bei der Wägung in W. die Luft sorgfältig durch Auskochen entfernt werden muſs. (Ö. **44**. 529—31. Gen. Probieramt. Wien.)

MUHLERT.

V. H. Veley, *Die Bedingungen der Bildung und Zersetzung von salpetriger Säure.* Die *Bestimmung* der HNO_3 und der salpetrigen Säure in den nachfolgenden Versuchen erfolgte, indem in einem Teil der Lsg., die beide Säuren enthielt, die Gesamtacidität festgestellt wurde, u. indem ein anderer mit angesäuerter überschüssiger Permanganatlsg. vermischt und eine halbe Stunde in geschlossenen Gefäſsen stehen gelassen wurde. Die Lsg. wurde dann mit Jodkaliumlsg. versetzt, u. das durch das überschüssige Permanganat freigemachte Jod wurde mit Thiosulfat gemessen. Daraus ergab sich der Gehalt an N_2O_3 und durch die Differenz gegen die acidimetrisch gemessene Gesamtsäure die HNO_3. — Eine von N_2O_3 freie HNO_2 darzustellen, gelang nicht durch Durchblasen von Luft oder CO_2 durch die Säure, wohl aber durch mehrmalige Destillation der Säure bei 15 mm Druck und einer Temperatur von 45°. Es wurde so eine farblose HNO_2 von D. 1,541 erhalten, die in 100 ccm 0,011 mg NO_2 enthielt. Diese Säure wurde für sich und nach Verdünnung mit wechselnden Mengen W. erhitzt. Es zers. sich die konz. HNO_2 bei 58° merklich, bei 100° stärker, die verdünnten Säuren zersetzen sich erst bei höheren Temperaturen, eine Säure mit 0,2563 g HNO_2 in 1 ccm auch bei 195° noch nicht merklich. Bei Ausschluſs von Sonnenlicht und von organischer Substanz ist also HNO_2 nicht so zersetzlich, als vielfach angenommen wird.

Um festzustellen, ob NO sich in HNO_2 nur löst, oder ob dabei die umkehrbare Rk. erfolgt:

$$2NO + HNO_2 + H_2O \rightleftarrows 3HNO_2,$$

wurde NO in HNO_3 von verschiedener Konzentration gelöst, und die einzelnen Lagg. wurden verschieden stark erwärmt. Wenn die Auflösung von NO in HNO_3 ein einfach physikalischer Vorgang wäre, müfste bei steigender Temperatur die Menge des aufgenommenen NO sinken. Wenn die oben angegebene Rk. stattfindet, müfste der Bruch $\frac{p}{q}$ konstant sein, wenn p die aktive Masse der HNO_3, q die der HNO_2 darstellt. Die Rk. zwischen HNO_3 und NO variiert nach den angestellten Versuchen mit der Konzentration der Säure und der Temperatur. In konzentrierteren Säuren wird zuerst NO_2 gebildet und dann salpetrige Säure, in verdünnteren Lagg. findet nur der letztere Vorgang statt. Nur in ganz verdünnten Lagg. (unter 30 %) scheint die Rk. zwischen NO und HNO_3 umkehrbar zu sein, da nur in diesen das Verhältnis $\frac{q}{p}$ konstant bleibt; der Wert von $\frac{q}{p}$ ist etwa 9. In verdünnten Lagg. nimmt die Menge der HNO_2 bei steigender Temperatur bis zu 32° zu und dann ab, in konz. Lagg. nimmt sie stetig bei steigender Temperatur ab. Das Verhältnis von $HNO_2 : HNO_3$ steigt bei abwechselnder Konzentration, die absolute Menge der HNO_2 sinkt. Nur bei Konzentrationen unterhalb 30 % und bei Temperaturen unterhalb 32° findet also die obige Rk. statt. Dieselben Grenzen der Temperatur und der Konzentration zeigten sich auch bei den früheren Versuchen des Vf., indem jenseits derselben die Rk. zwischen Metallen und reiner HNO_3 durch Harnstoff, Kaliumchlorat und ähnliche Stoffe nicht mehr aufgehoben wurde.

Es wurde auch die Zers. von Säuren, die HNO_2 und HNO_3 enthielten, untersucht. Die Lagg. der salpetrigen Säure wurden auf verschiedenen Wegen dargestellt, nämlich aus Silbernitrit und HCl, aus NO und HNO_3, aus NO_2 und W. und aus salpetrigen Dämpfen (aus arseniger Säure und HNO_3) und W. Wenn T die Zeit ist vom Beginn der Rk., t die Zeit, in welcher, vom Beginn der Rk. rückwärts gerechnet, die Menge der HNO_2 unendlich grofs gewesen wäre, C die Konzentration und k eine Konstante, so lassen sich in jeder Versuchsreihe die Einzelbeoachtungen durch die Formel ausdrücken:

$$log\ (T + t) + log\ C = log\ k.$$

Daraus ergiebt sich, dafs die Menge der in jedem Moment zersetzten HNO_2 von der Konzentration der HNO_2 abhängt nach der Gleichung:

$$\frac{d\,C}{d\,T} = \frac{-C^2}{M}.$$

Dies ist die Gleichung einer bimolekularen Rk., wobei es unentschieden bleibt, ob zwei Moleküle HNO_2 bei der Zers. miteinander reagieren oder ein Molekül HNO_2 mit einem Molekül HNO_3. Die Geschwindigkeit der Zers. der HNO_2 scheint nicht von den wirklichen Mengen der HNO_2 und HNO_3 abhängig zu sein, sondern von dem Verhältnis von $HNO_2 : HNO_3$, und um so gröfser, jemehr HNO_2 auf ein HNO_3 zugegen ist. In dem Falle, wo die HNO_2 aus NO u. HNO_3 dargestellt wurde, liefs sich nachweisen, dafs die Geschwindigkeit der Zers. in geometrischer Reihe zunimmt, wenn die Temperatur in arithmetischer Reihe zunimmt, was sich durch die Gleichung ausdrücken läfst $v_t = v_1 k^{(t-t_1)}$; k hatte den Wert 0,0158. Es wird also die Zers. der HNO_2 sich jedesmal verdoppeln, wenn die Temperatur um 20° steigt.

Obwohl in bezug auf die Geschwindigkeit der Zers. der HNO_2 die auf verschiedenen Wegen hergestellten Lagg. demselben Gesetze folgen, verhalten sie sich in anderer Beziehung von einander verschieden. Denn die aus NO_2 und aus salpetrigen Dämpfen hergestellten Lagg. entwickeln Gasblasen von NO und in geringerem Mafse auch die aus Silbernitrit und HCl bereiteten Lagg., während in den aus NO nnd HNO_3 hergestellten Lagg. keine Blasen aufsteigen. Auch gegen metallisches Blei

verhalten sich nach früheren Verss. des Vfs. die auf verschiedenen Wegen dargestellten Lsgg. verschieden.

Während nach früheren Verss. des Vfs. beim Einleiten von Wasserstoff in eine salpetersaure Lsg. von Kupfernitrat salpetrige Säure entsteht, bildet sich dieselbe nicht, wenn man Wasserstoff in eine Lsg. von Merkurinitrat in HNO_3 leitet. Es wird aber im letzteren Falle das Merkurinitrat zu Merkuronitrat reduziert, und dies geschieht vermutlich dadurch, daſs die ursprünglich gebildete salpetrige Säure zur Reduktion des Merkurisalzes verwendet wird. Dies konnte dadurch bewiesen werden, daſs auch beim Leiten von Stickoxyd durch eine salpetersaure Lsg. von Merkurinitrat das letztere zu Merkuronitrat reduziert wird. (ChN. **66**. 175—77. 189—91. 200—1. 214—15 und 225—27.) Bodländer.

Hermann Peters, *Zur Geschichte des Phosphors.* Hermann Kimmerer besitzt einen Brief des Apothekers Joh. Georg Gmelin in Tübingen, gerichtet an den Apotheker Joh. Wolfgang Dieterich in Nürnberg, aus dem Jahre 1715, worin Gmelin die von ihm in Schweden ausgeführte Darst. von P aus Harn und Kohle beschreibt und erwähnt, daſs man in England zu dem Harn auch Exkremente gebe. Gmelin beglückwünscht Dieterich zu dem Erfolge, P aus Urin auch unter Zusatz von Alaun gewonnen zu haben. Alaun wurde früher an Stelle des später gebräuchlichen Vitriolöls als Schwefelsäurequelle verwendet, z. B. zum Austreiben von HNO_3 aus KNO_3 verwendet. Durch Dest. des Harns mit Alaun werden die neutralen Harnphosphate, ebenso wie durch H_2SO_4, in saure Phosphate verwandelt, die man noch heute zur Darst. des P im Groſsen verwendet. (PZtg. **37**. 607. Nürnberg. Hepfelmann.

H. Baubigny und **E. Péchard**, *Dissociation des Chromalauns.* Der Eintritt der Dissociation läſst sich auf folgende Weise zeigen. Nach mehrfachen Fällungen des gewöhnlichen Chromalauns durch A. aus seinen wss. Lsgg. besitzt derselbe immer eine saure Rk. Vff. fügten zu 20 ccm einer gesättigten Lsg. 300 mg Ammoniak; nach dem Umschütteln war die Fl. gegen Methylorange neutral. Nach Verlauf einiger Zeit setzte die Fl., die auf Zusatz von Ammoniak eine grüne Färbung angenommen hatte, violette Krystalle mit stark saurer Rk. ab, und die Mutterlauge war auch gegen Methylorange sauer geworden. Diese Thatsache kann nur auf einer partiellen Dissociation des Salzes beruhen. (Cr. **115**. 604—5. [24/10.*].) Sachsse.

Organische Chemie.

Maquenne, *Darstellung des Acetylens.* Das Barium bildet, wie Vf. früher (Bl. I. 474) gefunden hat, mit Kohlenstoff eine Verb., die bei Zers. mit W. fast reines Acetylen giebt. Die Schwierigkeit der Darst. des Kohlenstoffbariums war bisher der Anwendung dieser Rk. zur Darst. von Acetylen hinderlich. Eine Methode zur Darst. der Ba-Verb. in leichter Weise bietet aber die Reduktion der Oxyde oder Carbonate der alkal. Erden mit Mg in Ggw. von Kohlenstoff. Das frei werdende Metall verbindet sich mit dem Kohlenstoff, und man erhält das Carbid MC_2. Wie schon Winkler gezeigt hat, sind die Ba-Verbb. leichter reduzierbar, als die anderen Metalle derselben Gruppe, und man hält sich daher vorteilhaft an diese. Den Baryt selbst darf man indes nicht anwenden wegen der in ihm enthaltenen Verunreinigungen. Erhitzt man denselben mit Mg und überschüssigem C auf Rotglut, so erhält man ein Gemisch von Carbid, Nitrid und Cyanid von Ba, das sich mit W. unter Entwickelung von H, NH_3 und Acetylen zers., so daſs man das Acetylen erst mittels seiner Cu-Verb. zu reinigen hat. Das leicht rein zu erhaltende Ba-Carbonat macht diese Schwierigkeiten nicht, wenn man nur schnell genug arbeitet, so daſs die umgebenden Gase nicht auf das reduzierte Gemisch einwirken können. Man mischt

ccm Inhalt, die mit einem ebenfalls eisernen Rohre von 30 cm Länge und 2 cm
rem Durchmesser versehen ist, u. erhitzt in einem PERROT'schen Ofen, der schon
ier auf lebhafte Rotglut gebracht ist. Nach 4 Minuten durchschnittlich erfolgt
lebhafte Rk. mit einer Garbe von gelben Funken. Hierauf schliefst man den
arat sofort und kühlt ihn möglichst rasch durch Aufgiefsen mit W. ab. Der
alt besteht aus MgO mit 38% Bariumcarbid und etwas überschüssigem Kohlen-
f sowie einer Spur Cyanid, das sich auf Kosten des atmosphärischen N gebildet hat:

$$BaCO_3 + 3Mg = BaC + 3MgO.$$

Das rohe Ba-Carbid bildet eine poröse, zerbrechliche, graue, amorphe Masse, die an trockener Luft unverändert aufbewahren läfst und bei gewöhnlicher Tematur gegen Cl und HCl-Gas beständig ist. W. u. alle hydroxylierten Substanzen wickeln daraus Acetylen schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Zur *Darstellung des Acetylens* zers. man das Carbid durch W., das man aus r Bürette tropfenweise darauf fallen läfst. Das Acetylen entwickelt sich regelsig, entsprechend der Geschwindigkeit des Wasserzuflusses, 100 g des wie oben gestellten rohen Ba-Carbids geben 5200—5400 ccm Gas, das 97—98% Acetylen 2—3% H ohne wahrnehmbare Beimischung anderer KW-stoffe enthält. (Cr. **115**. —61. [17/10.*].) SACHSSE.

B. Lean und **W. A. Bone**, *Die Explosion von Äthylen mit weniger als seinem nen Volum Sauerstoff.* (JCh. **61**. 873—88. — **92**. II. 509.) ARENDT.

Johannes Wislicenus *Über die Bromadditionsprodukte der Angelikasäure und linsäure.* Nachdem R. FITTIG (**90**. II. 741) die Resultate der von M. PÜCKERT Veranlassung des Vfs. ausgeführten Arbeit als unrichtig hingestellt hatte, nahm eine Wiederholung derselben selbst in die Hand. PÜCKERT hatte gefunden, dafs Angelikasäuredibromür sich von dem isomeren Tiglinsäuredibromür so wesentlich erscheidet, dafs man seine Sonderexistenz im Gegensatze zu der FITTIG-PAGENCHER'schen Behauptung ihrer Identität annehmen müsse. — Die beiden Säuren rden stets aus Römisch-Camillenöl dargestellt, welch letzteres nach Jahrgang und stammung sehr verschiedene Zusammensetzungsverhältnisse zeigte. Zur Aufartung des Öles erwies sich das ältere KOPP'sche Verf. als am vorteilhaftesten und chah das Umkrystallisieren der erhaltenen Säuren mit *Petrolhexan*, d. h. den schen 60 und 69° vollkommen übergehenden Anteilen des Petroläthers. Drei reinstimmend durchgeführte Verarbeitungen von an Methacrylsäure verhältnisfsig reichen Ölen ergaben aus je 1 kg folgende Ausbeuten:

	I	II	III
gelikasäure (F. 45—45,3°)	120 g	139 g	128 g
linsäure (F. 64,5—64,7°)	80 g	41 g	104 g
misch beider, zunächst nicht weiter getrennt	90 g	80 g	35 g
lymethacrylsäure	29 g	16 g	27 g
tal	319 g	276 g	294 g
s Rohsäuren	505 g	495 g	510 g.

Verhältnisse, wie sie PAGENSTECHER und E. SCHMIDT angeben, konnte Vf. nicht obachten. — Hinsichtlich der Darst. der reinen Dibromsäure der Angelikasäure d der Tiglinsäure ist die vom Vf. an einer gröfseren Zahl von Verbb. gemachte obachtung zu berücksichtigen, dafs man zur Erzielung möglichst glatter, ohne nere Umlagerung stattfindender Additionen bei möglichst niedriger Temperatur d unter möglichstem Lichtabschlusse operieren und ferner dafür Sorge tragen mufs,

daſs die zu dem ungesättigten organischen Körper zu addierenden Moleküle — wie Halogene und ihre Wasserstoffsäuren — stets in groſsem Überschusse zugegen sind. — Unter diesen Bedingungen lassen sich aus reiner Tiglinsäure reines Tiglinsäuredibromür und aus reiner Angelikasäure reines Angelikasäuredibromür gewinnen. Die Temperatur darf hierbei mittlere Zimmertemperatur nicht ganz erreichen. Von Brom nimmt man $1^1/_2$-mal soviel als für 1 Mol. berechnet, verdünnt dasselbe mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte Schwefelkohlenstoff und läſst aus einer Bürette in die Bromlsg. eine Lsg. der betr. Säure in dem etwa fünffachen Gewichte CS_2 langsam und in geringen Beträgen (ca. $^1/_{100}$ auf einmal) laufen. Die Rk. geschieht in einem verdunkelten Abzuge, wobei das Reaktionskölbchen durch vorgesetzte Gegenstände noch besonders vor Lichtzutritt geschützt wird. Die Temperatur wird durch Kühlen auf weniger als 10° gehalten. Nach vollendeter Mischung (Dauer $1^1/_2$—2 Stunden) läſst man zur Beendigung der Rk. mehrere Stunden in dem ziemlich stark verdunkelten Abzugsraume stehen, verdunstet dann in demselben Kölbchen den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom durch einen getrockneten Luftstrom. Das so schneeweiſs erhaltene Tiglinsäuredibromür wird aus sd. PAe. (K. 60—70°) umkrystallisiert. Das Angelikasäuredibromür hält hierbei Brom und CS_2 hartnäckig zurück, wird jedoch durch wiederholten Zusatz von kleinen Mengen *Petrolpentanen* (K. 33 bis 39°, Teile des PAe.), Absaugen derselben im Luftstrom und schlieſsliches Umkrystallisieren aus dem Gemisch der Pentrolpentane (K. 33—39°) rein erhalten. — Die Abweichungen in den Eigenschaften der beiden Körper ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

	Angelikasäuredibromür, asymmetrisch	*Tiglinsäuredibromür* asymmetrischen Formen ähnlich, doch verschieden
Krystallform		
F.	86,5—87,0°	87,5—87,6
Verhalten zu: 1. Wasser:		
a. in gesättigt feuchter Luft	zerfliefst langsam zu Öl	bleibt fest
b. mit flüssigem W.	zerfliefst schnell zu Öl	bleibt fest
c. 100 Teile W. lösen bei 16°	2,46 Teile	0,94 Teile
100 Teile W. lösen bei 20°	2,63 Teile	1,01 Teil
2. Petrolpentan: a. im Dampf	zerfliefst schnell	bleibt trocken
b. 100 Teile lösen bei 8°	35,22 Teile	6,06 Teile
100 Teile lösen bei 20°	138,9 Teile	11,89 Teile
3. Benzol: a. im Dampf	zerfliefst sehr schnell	zerfliefst langsam
b. 100 Teile lösen bei 14,5°	437,74 Teile	72,99 Teile
100 Teile lösen bei 21,5°	542,52 Teile	87,28 Teile
4. Schwefelkohlenstoff: a. im Dampf	zerfliefst sofort	zerfliefst langsam
b. 100 Teile lösen bei 3°	315,27 Teile	45,26 Teile
100 Teile lösen bei 15,5°	472,29 Teile	69,98 Teile
5. Angelikasäure beim Zusammenreiben	öliges Gemisch	öliges Gemisch
Tiglinsäure beim Zusammenreiben	öliges Gemisch	fest.

Höhere Temperatur (oberhalb 25°) veranlaſst bei der Einw. von Brom auf Angelikasäure teilweise die Bildung des abnormen Prod., des Tiglinsäuredibromürs, besonders (auch schon bei gewöhnlicher Temperatur), wenn während der Verb. bis gegen das Ende derselben die Angelikasäure im Überschusse gehalten wird. Das Gleiche gilt von dem Einflusse der Belichtung, indem z. B. im Sonnenlicht bei Bromüberschuſs als abnormes Prod. 47,63% Tiglinsäurebromür und im Sonnenlicht bei Angelikasäureüberschuſs selbst 92,80% Tiglinsäuredibromür (bei Eiskühlung) erhalten

wurden. Die Bildung des abnormen Tiglinsäuredibromürs findet während des Aktes der Bromaddition statt, indem fertiges Angelikasäuredibromür weder beim Erhitzen der Lsg. bis auf 50°, noch durch direktes Sonnenlicht in Tiglinsäuredibromür umgewandelt wurde. — Setzt man zu einer Schwefelkohlenstofflsg. von Tiglinsäure im Sonnenlicht oder in der Wärme allmählich Brom, so entstehen umgekehrt nachweisbare Mengen von Angelikasäuredibromür, und zwar wird die Bildung des abnormen Prod., wenn sie auch stets einen nur geringen Betrag erreicht, durch stärkere Belichtung und höhere Temperatur, sowie durch das Vorhandensein überschüssiger Tiglinsäure bis gegen das Ende des Vorganges wesentlich befördert. Aus 100 Teilen Tiglinsäure entstanden z. B. a. bei düsterer Belichtung, bei 43—45° Temperatur und bei Tiglinsäureüberschuſs = 7,94% Angelikasäuredibromür; b. bei Sonnenlicht 0°, und Tiglinsäureüberschuſs = 11,58% Angelikasäuredibromür. — Die von FITTIG eingehaltenen Reaktionsbedingungen unterscheiden sich von den Normalbedingungen dadurch, 1. daſs der Bromüberschuſs ein wesentlich geringerer war, da er nur ein Viertel, statt der Hälfte und mehr der theoretischen Menge betrug, — 2. daſs die Mischung bei niedrigerer Temperatur nicht nur hergestellt, sondern noch über Nacht gehalten, und — 3. daſs das Gemenge am nächsten Morgen dem zerstreuten, wohl ziemlich hellen Tageslichte ausgesetzt wurde. — Unter Einhaltung der FITTIG'schen Reaktionsbedingungen erhielt Vf. durch Einw. von Brom auf Angelikasäure eine Krystallmasse von 94,13% Angelikasäuredibromür und 5,32% Tiglinsäurebromür. — Die von FITTIG für reines Tiglinsäuredibromür erklärte M. besteht nach Vf. aus 25,57% Angelikasäuredibromür und 74,43% Tiglinsäuredibromür. — Die Bestimmung der Mengen von Angelikasäure- und Tiglinsäuredibromür läſst sich in gesättigten Lösungsgemischen ausführen. Man schüttelt wiederholt mit unzureichenden Mengen W. aus und bestimmt den Säuregehalt durch Titrieren.

Ist s die durch Titrierung auf je 100 Teile W. gefundene Menge der isomeren Dibromüre, x der mit Angelikasäuredibromür, y der mit Tiglinsäuredibromür gesättigte Anteil der 100 Teile W., ferner α die bei der beobachteten Arbeitstemperatur auf 1 Teil W. lösbare Menge Angelikasäuredibromür und β die 1 Teil W. bei derselben Temperatur sättigende Menge Tiglinsäuredibromür, so ergeben sich zur Auffindung der Werte für x und y die beiden Gleichungen:

$$x + y = 100,$$
$$\alpha.x + \beta.\gamma = s.$$

(A. **272**. 1—99. 30/9. [8/8.] Leipzig.) WACHTER.

Wilhelm Michels, *Über einige selen- und schwefelhaltige Derivate des Äthylamins.* I. Selenhaltige Derivate des Methylamins. *Dibenzamidodimethyldiselenid*, $(C_6H_5CONH.C_2H_4Se)_2$, gelbe Nadeln, giebt mit PCl_5 μ-Phenyloxalin, auch aus Selenbenzamid und Äthylenbromid (vgl. GABRIEL und HEYMANN **90**. I. 468) entstand kein μ-Phenylselenazolin. Dagegen entstand aus Diamidoäthyldiselenid, Natriumacetat und Acetanhydrid und Behandeln des Prod. mit PCl_5 etc. das *μ-Methylenselenazolin*, $CH_3C{<}^{N}_{Se}{>}C_2H_4$, fl., $K_{752,2}$. 160—162°, D. gröſser als 1,5, $n_D^{20°}$. 1,556, Pikrat, $C_4H_7NSe.C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 158—159°. II. Schwefelhaltige Derivate des Äthylamins. 1. Benzylchlorid und Phtalimidoäthylmerkaptan giebt *Phtalimidoäthylbenzylsulfid*, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.S.CH_2.C_6H_5$, Blättchen aus Methylalkohol, durch Spaltung entsteht salzsaures *Amidoäthylbenzylsulfid*, $NH_2.C_2H_4.S.CH_2.C_6H_5.HCl$, die Base selbst hat $K_{754,5}$. 270—272° und ist wenig beständig, ihr Pikrat, $C_9H_{13}NS$, F. 125—127°; Pt-Salz, $(C_9H_{13}SN)_2H_2PtCl_6$, blaſsgelbes Pulver, ihr Benzoylderivat, $C_6H_5CO.NH.C_2H_4.S.C_7H_7$, F. 78—80°. Durch Bromwasser entsteht aus Phtalimidoäthylbenzylsulfid das *Phtalimidoäthylbenzylsulfoxyd*, $C_8H_4O_2:N.C_2H_4.SO.C_7H_7$, Tafeln, F. 143—145° u. durch CrO_3 das *Phtalimidoäthylbenzylsulfon*, $C_8H_4O_2:N.C_2H_4.SO_2.C_7H_7$, Blättchen aus A.,

F. 137—139°. 2. Benzaldehyd vereinigt sich mit dem Phtalimidoäthylmerkaptan zum Merkaptal, $(C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.S)_2:CH.C_6H_5$, Säulchen aus Eg., F. 155—156°, aus dem durch Spaltung das Chlorhydrat des *Benzaldehydamidoäthylmerkaptals* entstand. 3. Aceton liefert mit Phtalimidoäthylmerkaptan das betreffende Merkaptol, $(C_8H_4O_2:N.C_2H_4.S)_2:C(CH_3)_2$, Täfelchen aus Eg., F. 141—143°. 4. Formaldehyd und Trithioformaldhyd reagieren mit dem Merkaptan nicht, wohl aber Methylenchlorid unter Bildung des Merkaptols, $(C_8H_4O_2:N.C_2H_4.S)_2CH_2$, F. 133—134°, hieraus gewinnt man das salzsaure Amidoäthylmerkaptol des Formaldehyds, $(NH_2.C_2H_4S)_2CH_2.2HCl$, F. 186—187°, und daraus das bei 139—141° schm. Pikrat. (B. **25**. 3048—55. 24/10. [8/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

L. Balbiano und **O. Severini**, *Säuren der Pyrazolreihe* (vgl. **90**. II. 49). *Oxydation des 1-Phenylmethyläthylpyrazols.* Das durch Einw. von Phenylhydrazin auf den α-Propionylpropionaldehyd von CLAISEN u. MEYEROWITZ (**90**. I. 255) dargestellte Pyrazol wurde mit Permanganat oxydiert. Die erhaltene *1-Phenyldicarbopyrazolsäure*, $C_3H(CO_2H)_2N_2C_6H_5$, bildet perlmutterglänzende Blättchen, die unter Gasentwickelung bei 231,5° schm. Der Methyläther dieser Säure schm. ohne Zers. bei 84,5—85,5°. Vff. ließen auf die Säure Brom unter denselben Bedingungen wie in ihrer früheren Arbeit auf die 1-Phenyl-3,5-dicarbopyrazolsäure einwirken, erhielten aber kein Bromsubstitutionsprodukt, sondern nur die unveränderte Säure wieder. *1-Phenyldimethylpyrazol.* Dasselbe bildet eine hellgelbe Fl. von aromatischem Geruche, die bei 277—278° sd. und bei —13° noch nicht fest wird. Bei Oxydation mit Permanganat entstehen zunächst zwei isomere Monocarbonsäuren, $C_3H(CH_3)(CO_2H)N_2C_6H_5$, von denen die eine bei 191,5—192,5°, die andere bei 133,5—134,5° schm. Bei weiterer Oxydation verwandeln sich beide Säuren in ein und dieselbe Dicarbonsäure, $C_3H(CO_2H)_2N_2C_6H_5$, die aber verschieden ist von der, die man durch Oxydation von Phenylmethyläthylpyrazol erhält. Ihr F. liegt bei 200° unter Zers., u. der Methyläther unterscheidet sich durch den Habitus seiner Krystalle und durch den bei 74,5—75,5° liegenden F. von dem früheren Methyläther. (RAL. [5.] **1**. II. 195 bis 203. [18/9.*].) SACHSSE.

A. Bernthsen, *Über m-Amidodialkyl-o-toluidine, $C_6H_3(CH_3)^1(NR_2)^2(NH_2)^5$, und deren Überführbarkeit in Methylenblaufarbstoffe.* Die Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe der Thioningruppe (Methylenblau etc.) aus p-Diaminen geschieht nach dem ältesten Verf. durch Einw. von H_2S und Fe_2Cl_6 auf p-Diamine (LAUTH'sche Rk.), nach neueren Verff. durch Behandeln gleicher Moleküle Paradiamins, eines Monamins und eines Hyposulfids mit Oxydationsmitteln (Thiosulfonsäureverfahren). — Es treten in letzterem Falle die Paradiamine mit 1 Mol. unterschwefliger Säure und 1 Atom Sauerstoff zu Thiosulfosäuren, z. B. Amidodimethylanilinthiosulfosäure, $C_6H_3[N(CH_3)_2]^1(NH_2)^4(S.SO_3H)^5$, zusammen, welch' letztere bei gemeinsamer Oxydation mit Monaminen grüne Indamine, z. B.:

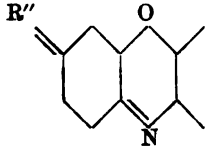
$$N<\begin{matrix}C_6H_3(NR_2)(S.SO_3)\\ C_6H_4.NR_2\end{matrix}, \quad \text{resp.} \quad N<\begin{matrix}C_6H_3(NR_2)(S.SO_3)\\ C_6H_4:NR_2\end{matrix}$$

(Tetramethylindaminthiosulfonat) liefern, die dann durch weitere Oxydation unter geeigneten Bedingungen in die blauen Farbstoffe, z. B. *Methylenblau*, $N<\begin{matrix}C_6H_3-NR_2\\ >S\\ C_6H_3=NR_2Cl\end{matrix}$, übergehen. — Zur Thioninfarbstoffbildung sind nur diejenigen Paradiamine verwendbar, welche noch eine freie, nicht alkylierte Amidogruppe besitzen, also diejenigen der Formel:

$$X<\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}; \qquad X<\begin{matrix}NHR\\ NH_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad X<\begin{matrix}NR_2\\ NH_2\end{matrix}.$$

Tetramethyl-p-phenylendiamin giebt daher keine Thioninfarbstoffe. Die zweite Amidogruppe der Paradiamine kann frei oder mono- oder dialkyliert sein. Ein Gleiches gilt für die Amidogruppe des zu verwendenden Monamins, nur darf die Parastellung zu dieser Amidogruppe nicht besetzt sein. Wie vorauszusehen war, lassen sich die gleichen Rkk. auch in der homologen Tolylreihe durchführen. — m-Nitro-o-toluidin, $C_6H_3(NH_2)^1(CH_3)^2(NO_2)^4$ (F. 129,5°, BEILSTEIN und KUHLBERG) (60 g), mit Jodmethyl (150 g), Ätznatron (35 g) u. Methylalkohol (180 ccm) im gesättigten Kochsalzbad erhitzt (8—10 Stdn., Autoklav) giebt ein Gemisch von m-Nitromonomethyl-o-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NH.CH_3)^2(NO_2)^5$ (F. 137°, gelbe Täfelchen aus A.), u. m-Nitrodimethyl-o-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(N[CH_3]_2)^2(NO_2)^5$ (F. 47,5°, kleine Tafeln oder Nadeln aus A.; hellgelbe Blättchen aus h. W.). Zur Trennung wird das Gemisch in der Kälte mit verd. Schwefelsäure (200—250 ccm; D. 1,15) behandelt, wobei die Monomethylverb. fast völlig ungelöst bleibt. Die schwefelsaure Lsg. wird mit W. u. verd. Alkali gefällt, die Base in Salzsäure (D. 1,15) kalt gelöst und die vorhandene Monoäthylverb. mittels freier salpetriger Säure als ölige Nitrosoverb., $C_6H_3(CH_3)^1(N[NO][CH_3])^2(NO_2)^5$ (F. 65°; LIEBERMANN'sche Rk.) abgeschieden. — Die dimethylierte Nitroverb. liefert bei der Reduktion (Zn + HCl) *m-Amidodimethyl-o-toluidin* (Dimethyl-p-toluylendiamin), $C_9H_{14}N_2$ (F. 47°, K. 253—254°; Krystallmasse; zunächst fast farbl. Öl), welches mit Thiosulfat und Chromat *Dimethyl-p-toluylendiaminthiosulfosäure*, $C_6H_3(CH_3)^1(N[CH_3]_2)^2(NH_2)^5(S.SO_3H)$ (F. unscharf ca. 240°, schwach gefärbte Prismen), giebt. Beim Zusammenoxydieren dieser Thiosulfosäure mit Dimethylanilin und Dichromat entsteht das entsprechende grüne *Tetramethylhomoindaminthiosulfonat*, $C_{17}H_{21}N_3S_2O_3$ (grüne, messingglzd. Nadeln), welches, wie im DRP. 46 805 für Methylenblau angegeben, behandelt, in *Homomethylenblau*, $N\langle^{C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2}_{C_6H_3=N(CH_3)_2Cl}>S$, übergeht. — Ähnlich verhält sich das *m-Amidodiäthyl-o-toluidin* (o-Diäthyl-p-toluylendiamin), $C_6H_3(CH_3)^1(N[C_2H_5]_2)^2(NH_2)^5$ (K. 266—267°, farbl., sich schnell färbendes Öl). Außer diesem werden hierbei beschrieben: 1. Nitromonoäthyl-o-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NH.C_2H_5)^2(NO_2)^5$ (F. 98°, dunkelgelbe Blätter; l. in HCl (D. 1,15). — 2. m-Nitromonoäthylacet-o-toluid, $C_6H_3(CH_3)(N[C_2H_5][C_2H_3O])(NO_2)$ (F. 96—97°, farbl., oft gestreifte Tafeln oder Prismen aus verd. A.). — 3. m-Nitrodiäthyl-o-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(N[C_2H_5]_2)^2(NO_2)^5$, klares, gelbes Öl. — 4. *Amidodiäthyl-o-toluidinthiosulfosäure*, $C_{11}H_{18}N_2S_2O_3$ (F. 210—215°, fast farbl. Prismen). Die Thiosulfosäure u. das aus derselben erhältliche Merkaptan wurden mit salzsaurem Dimethylanilin und Chromat in die entspr. Indamine übergeführt, welche in der üblichen Weise blaue Thioninfarbstoffe liefern. — Es ist demnach ein prinzipieller Unterschied zwischen Amidodimethylanilin u. den homologen Verbb. der Tolylreihe in Bezug auf Thioninfarbstoffbildung nicht vorhanden, und stimmt Vf. daher der Hypothese WEINBERG's über die quaternäre Natur der dialkylierten p-Toluylendiamine u. die „pseudotertiäre Natur" des m-Amidomonoalkyl-o-toluidins nicht bei. (B. **25**. 3128—39. 24/10. [12/10.] Ludwigshafen a. Rh. Lab. d. Bad. Anilin- und Sodafabrik.) WACHTER.

R. Nietzki und **Arnaldo Bossi**, *Zur Kenntnis der Oxazinfarbstoffe*. I. Für Körper mit dem Komplex:

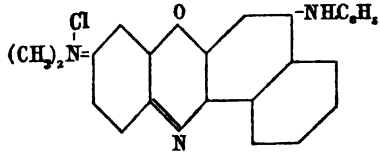


wird vielfach der Name Oxazinfarbstoff gebraucht, doch kann dies zu Verwechslungen mit WILL's Eurrhodolen führen, die wirklich hydroxylierte Azine sind. MÖHLAU (**92**. I. 747) hat den Namen Chinoxazon, bezw. Chinoxazin vorgeschlagen, R'' Sauerstoff oder Imid ist. Vf. wollen die Namen durch *Oxazone* und *Oxazime* ersetzt wissen. Geht die Imidgruppe in die quaternäre Ammoniumgruppe über, so entstehen Oxazimiumbasen. II. Bei der Einw.

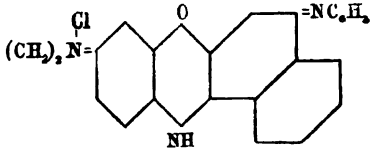
von Anilin auf Gallocyamin wird durch CO_2 abgespalten, das Gallocyaminanilid hat Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_3O_3$, nicht $C_{27}H_{24}N_4O_4$, welche Formeln nahezu gleiche Prozentzahlen geben. Der Prozefs verläuft nach:

$$C_{15}H_{12}N_2O_5 + C_6H_7N = CO_2 + H_2 + C_{20}H_{17}N_3O_3.$$

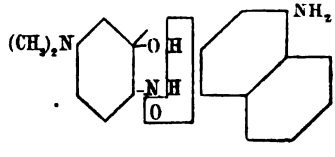
Der Wasserstoff wird durch absorbierten Luftsauerstoff oxydiert. Bei der Bild. des Prod. aus Anilin und Gallocyaninmethyläther wird kein Sauerstoff verbraucht. Das Gallocyanilid entsteht erst aus einem zuerst gebildeten Additionsprodukt, entsprechend dem des Methyläthers. Erst weiterhin findet die beim Methyläther unmögliche CO_2-Abspaltung statt. III. Aromatische Basen reagieren bekanntlich auf MELDOLA's Blau unter Bildung grünlich-blau gefärbter Körper, z. B. Cyanamin etc. Hierbei findet nach SCHLERB stets Oxydation durch den Luftsauerstoff statt. Die Unters. der Einw. von Analin gab eine Base $C_{24}H_{19}ON_3$, der Prozefs scheint analog dem beim Gallocyanin zu verlaufen. Als Konstitutionsformel scheint wahrscheinlich:



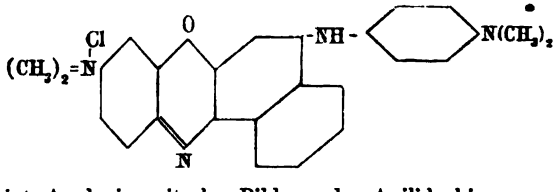
oder die vielleicht tautomere:



Dann mufs die Base ein phenyliertes Nilblau sein, das selbst aus Nitrosodimethyl-m-amidophenol u. α-Naphtylamin nach:

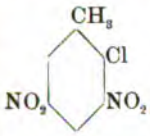


entsteht und die Base mufs auch aus der Nitrosoverb. und Phenzyl-α-naphtylamin entstehen, was durch den Versuch bestätigt wurde. WITT's *Cyanamin* aus Meldolablau u. Dimethyl-p-phenylendiamin erscheint dann als:



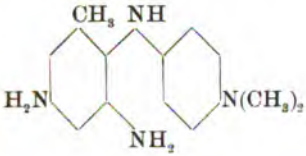
Die Rk. zeigt Analogie mit der Bildung der Anilidochinone aus Chinonen und Aminen. III. *Muscarin* entsteht aus Nitrosodimethylanilin u. 2,7 Dioxynaphtalin, es erscheint als hydroxyliertes Meldolablau. Auch auf diese Verb. wirken Anilin u. andere Basen wie auf Gallocyanin. (B. **25**. 2994—3005. 24/10. [6/10.] Basel. Univ.-Labor.) WAGNER.

HNO_3 vom D. 1,48 und 5 Teilen konz. H_2SO_4, mehrstündiges Erwärmen auf 80° u. Ausgiefsen auf Eis erhält man *Dinitrochlortoluol*, $C_7H_5N_2O_4Cl$, Nadeln aus A., F. 45°. Da es durch alkoh. Ammon in das bei 208° schm. Dinitrat-o-toluidin und durch alkoh. KOH in das bei 85° schm. Dinitro-o-kresol übergeht, entspricht es der Formel:

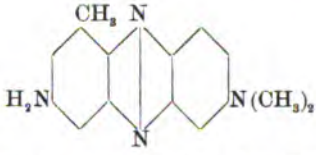


$SnCl_2$ u. HCl führt in *Chlortoluylendiamin* über, $C_7H_5Cl(NH_2)_2$, Nadeln aus W., F. 73°, durch Anilin entsteht das *Dinitrotolylphenylamin*, $C_7H_5(NO_2)_2.NHC_6H_5$, rote Blättchen, F. 169°. p-Phenylendiamin erzeugt *Dinitrotolylamidophenylamin*, $C_{12}H_{12}N_4O_4$, fast schwarze Nadeln, F. 170°, u. *Tetranitroditolyl-p-phenylendiamin*, $C_{19}H_{16}N_6O_8$, braunrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 330°. Weiter wurde dargestellt: *Dinitrotolyl-β-naphtylamin*, hellrote Prismen, F. 142°; *Dinitroditolylamin*, aus o-Toluidin, braune Nadeln, F. 135°, und *Dinitroamidoditoluylamin*, bronzefarbene Blättchen, F. 148°, aus m-Toluylendiamin. Mit Dimethyl-p-phenylendiamin entsteht *Dinitrotoluyldimethylamidophenylamin*, $C_{14}H_{16}N_4O_4$, braunschwarze Nadeln, der durch Reduktion in eine Base I übergeht, die leicht oxydierbar schon an der Luft in einen

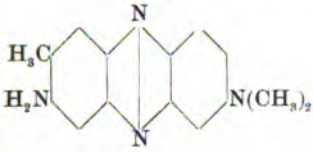
I



II



III



blauen in seiner Nuance dem Toluylenblau ähnlichen Körper übergeht, und dessen Zinndoppelsalz nach Neutralisation mit $CaCO_3$ durch MnO_2 zu dem Azin II oxydiert wurde. Dieses unterscheidet sich vom Toluylenrot nur durch die Stellung der Methylgruppe und ist ihm sehr ähnlich. Die Base wird aber schon bei 100° wasserfrei (Toluylenrot bei 160°) u. die Salze färben Seide etwas gelbstichiger. (B. **25**. 3005—9. 24/10. [6/10.] Basel. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. F. Holleman, *Untersuchungen über die Dinitrosacyle.* Für die nähere Unters. der bei der Einw. von NH_3 und Anilin auf Dinitrosacyle entstehenden Produkte (**92**. I. 588) wurde Diphenyldinitrosacyl nach der folgenden Methode mit guter Ausbeute dargestellt. Man gießt 10 g Acetophenon in 100 g rauchende HNO_3, D. 1,4, läßt 24 Stdn. stehen, wäscht die erstarrte M. mit W., l. in Ä., filtriert, verdampft den Ä. und erhält so aus 100 g Acetophenon 75 g reines *Diphenyldinitrosacyl*. Dasselbe krystallisiert aus Eg. in Krystallen, die nach VAN CALKER monoklin sind ($a : b : c = 1{,}6156 : 1 : 1{,}6021$, $\beta = 61°\,41'$). Bei der Einw. von Anilin auf das Prod. entstehen braune Krystalle, die nicht genügend rein für die Analyse dargestellt werden konnten. Dieselben verwandeln sich beim Erhitzen auf 120—130° ohne Gewichtsverlust in eine helle M., aus der durch Krystallisation aus Aceton ein Harz und 70% von fast farblosen Krystallen, F. 205°, gewonnen wurde, welch' letztere die Zus.: $C_{15}H_{11}N_3O_2$ u. nach kryoskopischer Bestimmung das entsprechende Molekulargewicht besitzen. In analoger Weise wurden aus Diphenyldinitrosacyl u. p-Toluidin braune Krystalle und daraus eine farblose Substanz vom F. 210° und der Formel $C_{16}H_{13}N_3O_2$ erhalten. Bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf Diphenyldinitrosacyl ent-

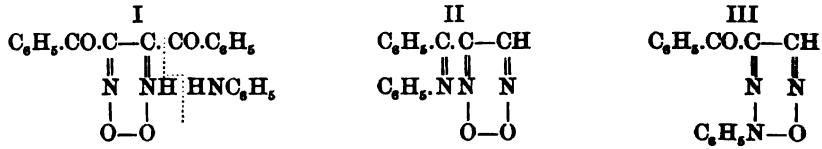
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF

steht das braune Zwischenprod. nicht, sondern direkt weiſse, lange Nadeln vom F. 135° und der Zus. $C_9H_7N_3O_2$. Dieselbe wird durch kochendes Anilin nicht angegriffen und nur langsam durch h., wss. NH_3. Mit Dianisyldinitrosacyl giebt Anilin ein braunes Zwischenprod. und farblose Krystalle der Formel $C_{16}H_{13}N_3O_3$ und F. 185°. Die Einw. des NH_3 und der primären Amine erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$R.C_{16}H_8N_3O_4 + NH_2R' = RR'C_9H_5N_3O_2 + R.C_6H_4.CONHR' + H_2O.$$

Sekundäre Amine, wie z. B. das Monomethylanilin sind ohne Einw. auf Dinitrosacyle.

Der Körper $C_{15}H_{11}N_3O_2$, F. 205°, ist gegen HCl und Ätzalkalien sehr widerstandsfähig und wird erst durch längeres Kochen mit konz. Kalilauge unter Abscheidung von Anilin, NH_3 u. *Benzoësäure* zersetzt. Die Ggw. der Benzoylgruppe in dem Körper steht im Einklang mit der früher mitgeteilten Beobachtung, daſs bei der Einw. von Anilin auf Diphenyldinitrosacyl nur eine Benzoylgruppe als Benzanilid abgespalten wird. Man kann annehmen, daſs die Spaltung nach dem Schema I verläuft, u. daſs der Rest sich mit 1 Mol. Anilin zu einem Körper der Formel II oder III verbindet. Daſs die Formel III vorzuziehen ist, ergiebt sich daraus, daſs beim längeren Kochen des Körpers $C_{15}H_{11}N_3O_2$ mit wasserfreiem Anilin *Benzanilid* abgespalten wird. Auſserdem entsteht dabei *Diphenylharnstoff*.



Da auch bei der Einw. von Anilin auf *Knallquecksilber* Diphenylharnstoff gebildet wird, ist es möglich, daſs die Gruppe $C_2N_2O_2$ im Diphenyldinitrosacyl, $(C_6H_5CO)_2.C_2N_2O_2$, dieselbe Struktur besitzt wie im Knallquecksilber, $Hg.C_2N_2O_2$. Wenn es gelang, auch ein Guanidinderivat aus Diphenyldinitrosacyl zu erhalten, muſste diese Möglichkeit an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Bei der Einw. von Anilin war das Diphenylguanidin nicht zu erwarten, da diese Einw. sich erst beim K. des Anilins vollzieht, bei welchem das Guanidinderivat verseift worden wäre. Dagegen gelang es, beim Erhitzen von Diphenyldinitrosacyl mit 20%ig. wss. NH_3 auf 120 bis 140° eine geringe Menge einer Substanz zu erhalten, welche nach der von VAN CALKER vorgenommenen krystallographischen Vergleichung der beiden Golddoppelsalze sehr wahrscheinlich mit dem *Guanidin* identisch ist. Daraus folgt, daſs die Gruppen $C_2N_2O_2$ im Knallquecksilber und im Diphenyldinitrosacyl vermutlich identisch sind. Für die Struktur $Hg<\begin{matrix}C{=}N.O\\ |\quad\ |\\ C{=}N.O\end{matrix}$ des Knallquecksilbers sprechen verschiedene Gründe. Durch den Charakter desselben als eines Hyperoxydes würde sich seine explosive Natur erklären lassen, und auch das Diphenyldinitrosacyl besitzt dieselbe, wiewohl in weit geringerem Grade. Daſs die C-Atome im Knallquecksilber direkt verbunden sind, ergiebt sich aus dem früher geführten Nachweis, daſs das Dibromnitroacetonitril, $Br_2.C_2N_2O_2$ ein direktes Substitutionsprod. des Knallquecksilbers ist, und daſs dasselbe beim Erwärmen mit HCl Oxalsäure liefert. Die Bildung von Hydroxylamin durch Behandlung von Körpern, die die Gruppe $\begin{matrix}C{=}N.O\\ |\quad\ |\\ C{=}N.O\end{matrix}$ enthalten, mit HCl ist von SCHOLL für das Phenylglyoximhyperoxyd $\begin{matrix}C_6H_5.C{=}N.O\\ |\quad\ |\\ H.C{=}\ .O\end{matrix}$ und vom Vf. für die Dinitrosacyle nachgewiesen worden.

HC—N—O

ze zu geben im stande ist. Da indessen dieser Körper selbst leicht zersetzlich ist, e es möglich, dafs seine Salze es in noch höherem Grade sind, und dafs sie desb nicht isoliert werden können. Die Entstehung des Knallquecksilbers kann leicht in analoger Weise, wie die der Dinitrosacyle durch Einw. von HNO_3 auf tone, durch die Einw. von HNO_3 auf zwei Mol. des bei der Oxydation des A. tretenden Aldehyds erklärt werden. (RPB. **11**. 258—74. Groningen. August.)

BODLÄNDER.

Aug. Bischler und **D. Barad**, *Zur Kenntnis der Phenmiazinderivate I Phenlkyl-α-phenylmiazine*, vergl. **91**. I. 624). o-Amidobenzophenon reagiert mit Säureıydriden bei Wasserbadtemperatur unter Bildung gut krystallisierender Säurederie. *Acetyl-o-amidobenzophenon*, $C_{15}H_{13}NO_2$, Blättchen, F. 89°; *Propionyl-o-amidozophenon*, $C_{16}H_{15}NO_2$, Nadeln, F. 78,5°; *N-Butyryl-o-amidobenzophenon*, $C_{17}H_{17}NO_2$, omben, F. 56°; *Benzoyl-o-amidobenzophenon*, $C_{20}H_{15}NO_2$, Nadeln, F. 89,5°. Bei hitzung dieser Verbb. mit alkohol. NH_3 auf 170° entstehen fast in berechneter nge die Miazinbasen, l. in verd. Säuren und mit H_2PtCl_6 und Pikrinsäure charakistische, in k. W. u. in A. wl. Doppelsalze gebend. *Phen-β-methyl-α-phenmiazin*, $H_4\left\langle\begin{matrix}C.C_6H_5\\ >N\\ N=C.CH_3\end{matrix}\right.$; K. 350°; $C_{15}H_{12}N_2.HCl$, Pulver; $(C_{15}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$, orangefarbene ättchen; $C_{15}H_{12}N_2.HCl.HgCl_2 + H_2O$, Nadeln; $C_{15}H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, Nadeln; $_{15}H_{12}N_2.JCH_3$, gelb, F. 190°; $C_{15}H_{12}N_2.JC_2H_5$, gelbe Nadeln, F. 204°; *Phen-β-äthylphenylmiazin*, $C_{16}H_{14}N_2$, Nadeln, F. 83°; $(C_{16}H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$, gelbe Blättchen, 200—205°; $C_{16}H_{14}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, Nadeln, F. 150°; *Phen-β-n-propyl-α-phenyliazin*, $C_{17}H_{16}N_2$, Blätter, F. 99—100°; $(C_{17}H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6$, gelb, F. 203°; $C_{17}H_{16}N_2.$ $H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, F. 150° u. Zers., $C_{17}H_{16}N_2.HCl.HgCl_2 + H_2O$, graue adeln; *Phen-β-isopropyl-α-phenylmiazin*, $C_{17}H_6N_2$, Nadeln, F. 99°; $(C_{17}H_6N_2)_2H_2PtCl_6$, lb, F. 160°; $C_{17}H_6N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, F. 140°; *Phenyldiphenylmiazin*, $_{20}H_{14}N_2$, Nadeln, F. 120°; $(C_{20}H_{14}N_2)_2.H_2PtCl_6$, rötlich, F. 180°; $C_{20}H_{14}N_2.C_6H_2$ $(O_2)_3OH$, strohgelb, F. 192°.

Äthylmiazin wird durch $KMnO_4$ nicht verändert, durch CrO_3 in Eg. entstehen ırzige Produkte. *Phenmethylphenylmiazin* wird durch CrO_3 und H_2SO_4 in *Phenphenylmiazincarbonsäure*, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.C_6H_5\\ >N\\ N:C.COOH\end{matrix}\right.$, verwandelt, die bei 102—103° in O_2 und *Phen-α-phenylmiazin*, $C_{14}H_{10}N_2$, übergeht, $C_{14}H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe lättchen, F. 178°. Hydrierungsversuche waren zum Teil erfolgreich, sind aber noch icht abgeschlossen. (B. **25**. 3080—97. 24/10. [1/10.] Zürich. Univ.-Lab. MERZ's Abt.)

WAGNER.

C. A. Bischoff und **Ch. Trapesonzjanz**, *Über Monoacipiperazine*. Die Monocipiperazine wurden bisher durch Erhitzen von sekundären Basen mit Chloressigäure unter Zusatz trockenen Natriumacetats zur Bindung des frei werdenden Chlorasserstoffs und des W. dargestellt, z. B.:

$$C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NHC_6H_5 + Cl.CH_2.CO_2H + Na.O.CO.CH_3 =$$
$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CO\end{matrix}>NC_6H_5 + H_2O + NaCl + C_2H_4O_2.$$

Dieselben lassen sich auch durch Reduktion der α-β-Diacipiperazine gewinnen. Von Monoacipiperazinen wurden dargestellt: CIX. *Diphenylmonoacipiperacin*, $C_{16}H_{16}N_2O$ (F. 146—147°, farbl. Blättchen aus Bzl.), aus Diphenyl-α-β-diacipiperazin

mittels Sn und rauchender HCl, resp. Zinkstaub und Eg. (WALDEN). — 2. *Di-o-tolylmonoacipiperazin*, $C_{18}H_{20}N_2O$ (F. 79°, Prismen aus Ä.-PAe., ll. in Chlf., Bzl. etc.), aus dem Diacipiperazin des o-Tolyls (**89**. II. 454) mittels Zn-Staub und h. Eg. — 3. *Di-α-naphtylmonopiperazin*, $C_{24}H_{20}N_2O$ (F. 92°, weifses Pulver, ll. in Chlf., Bzl., A.; wl. in PAe.; unl. in W.), aus dem Diacipiperazin des α-Naphtyls. — 4. *Di-β-naphtylmonoacipiperazin*, $C_{24}H_{20}N_2O$ (F. 222—224°, farbl., sechsseitige Tafeln; l. in Bzl.; wl. in A., Chlf., Lg.), erhalten durch Erhitzen (140—150°; 2 Stunden) von 1 Mol. Äthylen-β-dinaphtylamin, Monochloressigsäure und Natriumacetat. Die Rk. beginnt bei 120° (KAMINSKY). — 5. *CX. Diphenyl-α-monoaci-β-methylpiperazin*, $C_{17}H_{18}N_2O$ (F. 137—138°, glzd., weifse, quadrat. Tafeln aus Bzl.; l. in h. A., Bzl.), erhalten durch Erhitzen von je 1 Mol. Äthylendiphenyldiamin, $C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$, Natriumacetat und α-Brompropionsäureäthylester auf 130° (Reaktionsbeginn), Verseifen des resultierenden Esters und Erhitzen der Säure $C_6H_5NH.CH_2.CH_2.N(C_6H_5)CH(CH_3)CO_2H$ (F. 83°) auf 110—120°, ferner durch Erhitzen obiger Ingredienzien auf 145° (KLEIN). — 6. *Di-p-tolyl-α-methyl-β-acipiperazin*, $C_{19}H_{22}NO$ (F. 117—118°, farbl. Prismen, ll. in Chlf., h. Bzl., A., CS_2), aus Äthylendi-p-tolyldiamin (F. 96°), Natriumacetat und α-Brompropionsäure bei 130—140° neben einem bei 100—104° schm., vielleicht geometrisch isomeren Körper. — 7. *CXI. Diphenyl-α-äthyl-β-acipiperazin* (I), $C_{18}H_{20}N_2O$ (F. 93—94°, Prismen, Sternchen, sll. in k. Chlf., CS_2; ll. in Bzl., A., Eg.), aus Äthylendiphenyldiamin, α-Bromnormalbuttersäure und Natriumacetat bei 125°. — 8. *Di-p-tolyl-α-äthyl-β-acipiperazin*, $C_{20}H_{24}N_2O$ (F. 98 bis 99,5°, Krystalle aus h. A.; ll. in k. Chlf., h. Bzl., A., CS_2), aus Äthylendi-p-tolyldiamin, Brombuttersäure u. Natriumacetat bei 140—150° (2 Stdn.). — 9. *CXII. Diphenyl-α-dimethyl-β-acipiperazin* (II), $C_{18}H_{20}N_2O$ (F. 116°, farbl. Blättchen aus 80%ig.

I $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(C_2H_5).CO\end{matrix}>NC_6H_5$, II $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\text{—}CH_2\\C(CH_3)_2.CO\end{matrix}>NC_6H_5$ (?).

A.), aus Äthylendiphenyldiamin (F. 62°), α-Bromisobuttersäure und Natriumacetat bei 140° (Reaktionseintritt 125°). — 10. *Di-p-tolyl-α-dimethyl-β-acipiperazin*, $C_{16}H_{24}N_2O$ (F. 129—130°, Prismen, sll. in Chlf., Ä. Bzl., h. A., CS_2), mittels Äthylen-p-ditolyldiamin analog wie bei (9). (B. **25**. 2931—40. 24/10. [1/10.] Riga. Chem. Lab. d. Polytech.) WACHTER.

C. A. Bischoff, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Piperazingruppe*. In Zusammenfassung der bei den Studien in der Piperazingruppe erhaltenen Resultate erwähnt Vf. zunächst die dargestellten *sauerstofffreien* Piperazine mit Formel, F. und Angabe des betr. Kapitels. Zu diesen wurden noch gewonnen: 1. *Diamido-di-o-tolylpiperazin*, $\begin{matrix}NH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_3N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>NC_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}$, (F. 195—196°, undeutlich krystallisierte, durchsichtige Aggregate aus Bzl.; l. in verd. A., Ä., Bzl.), aus dem Einwirkungsprod. der salpetrigen Säure auf Ditolylpiperazin (**90**. II. 352) durch Reduktion mittels Sn und konz. Salzsäure. — 2. *Diamido-p-ditolylpiperazin*, $C_{18}H_{24}N_4$, (F. 193°, aus Bzl.; l. in h. A., ll. in h. Bzl., Ä., Eg., Chlf.), aus dem mittels p-Ditolylpiperazin, Eg. und $NaNO_2$ erhaltenen Prod. durch Reduktion mit Sn und HCl. Es ergiebt sich hieraus, dafs die salpetrige Säure auf die betr. Piperazine nicht nitrosierend, sondern nitrierend wirkte (**90**. II. 352). Hiermit stimmt überein, dafs sich die Acipiperazine nicht bis zu den Hydrobasen reduzieren liefsen. Im Gegensatz zu den Acipiperazinen führte die Oxydation der fünf sauerstofffreien Piperazinen zu keinen greifbaren Resultaten. Die Hydrobasen sind gegen Säuren sehr beständig. Bei dem Versuch, Diphenylpiperazin durch Erhitzen in eine geom.-isom. Modifikation umzuwandeln, trat bis zu 200° mit konz. Salzsäure, alkohol. Ammoniak, Eg. und Essigsäureanhydrid und mit HCl gesättigter Eg.-Lsg. keine Veränderung ein, dagegen bei

200—220° (10—14 Std.) mit bei 0° gesättigter Eg.-Lsg. eine Sprengung des Ringes unter Bildung von Monoacetyläthylendiphenyldiamin, $C_{18}H_{17}NO$, (F. gegen 123°, farbl. Blättchen). — Die II. Klasse umfaßt die Monoacipiperazine, von welchen Vf. ebenfalls eine Übersicht giebt. Dieselben werden in saurer Lsg. von Zinn oder Zink nicht weiter reduziert. Durch Oxydation liefern sie *α-β*-Diacipiperazine, oder es erfolgt weiter gehende Oxydation. Alkalien spalten die Monoacipiperazine in einbasische Säuren, die sich leicht in die Piperazine zurückverwandeln:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\HNCO.CH_3\end{matrix}>NC_6H_5 = H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}>NC_6H_5.$$

Die III. Klasse enthält die Diacipiperazine, und zwar: *α-β-Diacipiperazine:* Dieselben wurden sowohl durch Einw. von Oxalsäure auf die sekundären Basen, als auch durch Oxydation der Monoacipiperazine gewonnen. Zu den bis jetzt beschriebenen, in einer Übersicht gegebenen Verbb. wurden nach der ersteren Methode noch dargestellt: 1. *CXIII. Di-α-naphtyl-α-β-diacipiperazin,* $C_{24}H_{18}N_2O_2$, (F. 281 bis 283°, farblose Tafeln aus h. Eg.), aus Äthylendinaphtyldiamin (F. 127°) mittels wasserfreier Oxalsäure bei 180° (3 Stunden). — *Di-β-naphtyl-α-β-diacipiperazin:* $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CO\end{matrix}>NC_{10}H_7$, (F. oberhalb 360°, l. in h. Anilin, Nitrobenzol, Essigsäureanhydrid; aus letzterem farblose Nadeln) erhalten aus Äthylendi-*β*-naphtyldiamin mittels Oxalsäure bei 165°. — Die früher beschriebenen *α-β*-Diacipiperazine gehen durch Reduktion in die Mono-, durch Oxydation in die Tetracipiperazine über. — b. *α-γ-Diacipiperazine:* Dieselben entstehen: 1. Durch Erhitzen der *α*-Anilido- etc. Fettsäuren für sich oder mit Essigsäureanhydrid; — 2. Durch Einw. von halogensubstituierten Fettsäureestern auf die Natriumverbb. der Glycinanilide; — 3. Nach Rk. (Widman und Abenius):

$$X.NH.CO.CH_2Br + Br.CH_2.CO.NHX + 2KOH =$$
$$2KBr + 2H_2O + X.N<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>NX;$$

4. Nach der Rk.:

$$X.N<\begin{matrix}CO.CH_2Cl\\CH_2.CO_2H\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N.X = \begin{matrix}ClH\\H_2O\end{matrix} + X.N<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>NX.$$

Die *α-γ*-Diacipiperazine werden durch Zinkstaub und Eg. mit Salzsäure nicht reduziert, durch Oxydation in Tetracipiperazine und durch weitere Sprengung in Parabansäurederivate übergeführt. Durch Spaltung mittels Alkalien entsteht meistens nur die Zwischensäure, z. B. $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO.CH_2.NH.C_6H_5\end{matrix}$, und erfolgte die Spaltung bis zu den Glycinen, z. B. $C_6H_5NH.CH_2.CO_2H$ durch schmelzendes Kali oder durch Natrium u. Amylalkohol. — c. *α-δ-Diacipiperazine:* (Übersicht und Bildungsrkk.) Z. B.

$$C_6H_5NH_2 + 2ClCH_2CONH_2 = C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>NH + HCl + NH_4Cl.$$

Reduktionsversuche blieben erfolglos. Die leichte Spaltbarkeit durch Ammoniak führt zu dem Amid der Zwischensäure, z. B. $C_6H_5N(CH_2CO_2H)(CH_2CONHC_6H_5)$ u. weiter zu zweibasischen Säuren, z. B. $C_6H_5N(CH_2CO_2H)_2$. — *Triacipiperazine* wurden nicht erhalten. — Die IV. dargestellte Klasse enthält die *Tetraciderivate:*

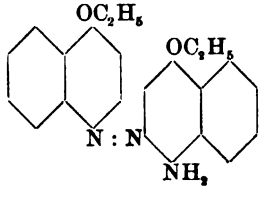
$$C_6H_5N<\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}>NC_6H_5 \text{ und } (CH_2)^1C_6H_4{}^4N<\begin{matrix}CO—CO\\CO—CO\end{matrix}>N^1C_6H_4(CH_2)^4,$$

erhalten durch Oxydation der *α-β* und der *α-γ*-Diacipiperazine, relativ beständig, gehen bei weiterer Oxydation in *fünfgliedrige* Ringe (Parabansäuren) über, und ist demnach der fünfgliedrige Ring beständiger als der sechsgliedrige. — Auch bei anderen

Rkk. tritt die Ringschliefsung durch CO leichter ein, als durch CO.CO (Harnstoff- und Hydantoinderivate). — (B. 25. 2940—56. 24/10. [1/10.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

Rob. Henriques, *Über einige Derivate des p-Amidonaphtoläthers.* Die *Acetylverbindung* dieses Körpers, also das Analogon des Phenacetins, hat Vf. durch Einw. von naszierendem Acetanhydrid dargestellt, indem er in die abgekühlte Lsg. von $^1/_2PCl_5$ in zwei Teilen Eg. ein Gemisch von 1 Teil salzsaurem p-Amidonaphtoläthyläther, $1^1/_2$ Teil Natriumacetat und etwas $SnCl_2$ eintrug und kurze Zeit kochte. Die Acetylverb., das *Naphtacetin*, $C_{14}H_{15}NO_2$, Nadeln aus Eg., F. 189°; der *p-Nitro-α-naphtolmethyläther* hat F. 83°, sein Acetat F. 187°. Weiter wurde das Verhalten der p-Amidophenoläther gegen Salpetersäure und salpetrige Säure studiert. Phenetidin wird von kalter HNO_3 kaum angegriffen, Phenacetin bildet eine Mononitroverb., Naphtacetin in der Kälte hauptsächlich eine noch zu untersuchende Verb. $C_{25}H_{24}N_3O_5$ (? Ref.), in der Wärme wenig von dieser Verb. und viel α-Naphtochinon. Der p-Amidonaphtoläther gab α-Naphtochinon, eine Diazoverb., die als Eisendoppelsalz isoliert wurde, auch aus der Diazoverb. des Amidonaphtoläthers entsteht, aber noch zu untersuchen bleibt. Das Eisendoppelsalz ist lichtempfindlich und swl. in HCl, analog verhält sich ein Chlorochromat und ein Doppelsalz mit $HgCl_2$ und HCl. Die Entstehung durch HNO_3 geschieht jedenfalls so, dafs ein Teil derselben bei der Bildung des Naphtochinons zu salpetr. Säure reduziert wird. Salpetrige Säure erzeugt aus Phenetidin einen Diazoamidokörper, $C_{16}H_{19}N_3O_2$, und mit p-Amidonaphtoläthyläther eine Amidoazoverb., $C_{24}H_{23}N_3O_2$ (I), rote Nadeln aus Bzl. oder aus Chlf. durch h. A., F. 175°, die sich als o-Amidoazokörper verhält.

I



Die Salze sind unbeständig, die Acetylverb., $C_{26}H_{25}N_3O_3$, ziegelrote Schuppen, F. $224^1/_2$°. Neben dieser Amidoazoverb. entsteht eine Verb., die bei 222° schm. und noch zu untersuchen bleibt, jedenfalls aber nicht das Azimid ist.

Durch Reduktion des Amidoazokörpers entstehen vorwiegend die normalen Spaltungsprodukte, ob auch Rk. unter Bildung einer sekundären Diamidoverb. erfolgt, bleibt zweifelhaft. (B. 25. 3058—67. 24/10. [14/10.] Berlin.) WAGNER.

A. G. Perkin und **J. E. Mackenzie**, *Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen. Teil II* (91. II. 539). Ebenso wie in Ggw. von Methyl- und Äthylalkohol wirkt HNO_3 auf Anthracen auch in Ggw. von Propylalkohol ein. Es entsteht *Anthracenpropylnitrat*, $C_{14}H_{10}NO_2.OC_3H_7$, schöne vierseitige Prismen, sll. in h. Methylalkohol, Essigsäure und Bzl., F. 92°. Beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 oder alkoh. Kalilauge entsteht nur Nitrosoanthron, kein Pseudonitrosoanthron, welches sich aus dem Methyl- und Äthylderivat bildet. HNO_3, D. 1,5, mit Nitrobenzol bilden Nitronitrosoanthron. Um aus Isobutylalkohol u. HNO_3 *Anthracenisobutylnitrat*, $C_{14}H_{10}NO_2.OC_4H_9$, zu erhalten, mufs man das Anthracen möglichst rasch zu dem Gemisch des A. mit der Säure fügen. Die Substanz krystallisiert nach H. MARSHALL *monoklin* (a : b : c = 0,8554 : 1 : 0,8563, β 74° $39^1/_2$'). Wenn man das Anthracen allmählich zu dem Alkoholsäuregemisch fügt, entsteht nur *Nitroanthron*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}\\CH(NO_2)\end{matrix}>C_6H_4$; dasselbe färbt sich bei 100° und schm. bei 140° unter Zers. und Bildung von Anthrachinon. Durch ein Gemisch aus Nitrobenzol und HNO_3 wird es nicht in Nitronitrosoanthron verwandelt. Die Überführung in Dinitroanthron gelang nicht. In alkoh. Kalilauge löst sich Nitroanthron mit tief orangeroter Farbe; beim Kochen u. Verdünnen mit W. scheidet sich etwas Anthrachinon aus, und aus dem Filtrat wird beim Ansäuern eine farblose, in Nadeln vom F. 148° krystallisierende isomere Sub-

stanz ausgeschieden, die die Zus. $C_{14}H_9NO_3$ besitzt, und welche die Vff. als *Nitroanthrol* bezeichnen. Dieselbe ist in h. Bzl. und CS_2 ll. und giebt kein Äthylderivat mit Essigsäureanhydrid, sondern wird beim Kochen damit unter Bildung von Anthrachinon ersetzt. Alkoh. NH_3 oder Säuren verwandeln die Substanz nicht in Nitrosoanthron, und bei Behandlung mit rauchender HNO_3 und Nitrobenzol entsteht kein Nitronitrosoanthron. Es folgt daraus, daſs der Körper keine Nitrosogruppe enthält, sondern die Zus. $C_6H_4<\overset{C(OH)}{\underset{C(NO_2)}{>}}C_6H_4$ besitzt.

Bei der Einw. von HNO_3 in Ggw. von Trimethylcarbinol auf Anthracen entsteht kein Alkylnitrat, sondern nur *Nitrosoanthron*, $C_{14}H_9NO_2$, F. 144°. Benzylalkohol u. HNO_3 wirken auf Anthracen unter Bildung von *Anthracenbenzylnitrat*, $C_{14}H_{10}NO_2.OC_7H_7$, F. 138°, dessen Rkk. ganz denen der analogen Verbb. gleichen. In Ggw. von reinem Aceton entsteht aus Anthracen und HNO_3 *Anthracenmethylnitrat*, identisch mit dem aus Methylalkohol, HNO_3 und Anthracen erhaltenen Prod. Wahrscheinlich wird das Aceton durch die HNO_3 zu Methylnitrat und Essigsäure oxydiert. Aus methyliertem alkoholfreiem Ä., HNO_3 und Anthracen entstehen *Anthracenäthyl-* und *-methylnitrat*. Das letztere verdankt seinen Ursprung wahrscheinlich kleinen Mengen Methyläther oder Methyläthyläther im Äther. (JCh. **61**. 865—73. Oktober. Edinburgh.) BODLÄNDER.

E. Grimaux, *Doppelsalze des Chinins*. In einer früheren Arbeit (**92**. II. 418) hat Vf. nachzuweisen versucht, daſs die Säure in den basischen Chininsalzen nicht mit dem N der Chinoleïngruppe, sondern mit dem der anderen Gruppe, wahrscheinlich Piperidingruppe, verbunden ist. Es schien nun möglich, daſs sich der N der Chinoleïngruppe auch mit einer Säure verbinden könnte, und daſs dadurch Chinindoppelsalze mit zwei verschiedenen Säuren gebildet würden, die bisher nicht bekannt sind. Vf. erhielt dieser Annahme entsprechend die folgenden Doppelsalze: *Chlorhydrosulfat*, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.2HCl.H_2SO_4.3H_2O$. Man l. 30 Teile krystallisiertes basisches Chininsulfat (1 Mol.) in 24,9 ccm Salzsäure von D. 1,050 (2 Mol.). Die klare Lsg. giebt beim Stehen an trockner Luft erst eine gelatinöse Abscheidung, die dann rasch krystallinisch wird. Das Chlorhydrosulfat ist in W. sll. und enthält 74,2% Chinin, das offizinelle Sulfat mit $7H_2O$ enthält 74,3%. Das wasserhaltige Doppelsalz schm. bei 120° zu einer bernsteingelben Fl., die beim Abkühlen zu einer gummiartigen M. erstarrt. Das wasserfreie Salz schm. unter Bräunung zwischen 165—170°. Löst man basisches Chininsulfat in der Hälfte der oben angegebenen Salzsäure, so erfolgt die Lsg. erst beim Sieden, und beim Abkühlen scheidet sich etwas basisches Sulfat wieder ab, während die Fl. Chlorhydrosulfat enthält. Das Salz mit einem Mol. HCl kann also nicht bestehen oder dissociiert sich wenigstens in Lsg. in basisches Sulfat und in Chlorhydrosulfat. *Bromhydrosulfat*, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.2HBr.H_2SO_4.3H_2O$. Das Salz wird wie das vorige dargestellt, es bildet eine aus kleinen Nadeln bestehende krystallinische M., die weniger l. ist als das Chlorhydrat. *Jodhydrosulfat*. Dasselbe bildet kleine gelbe Krystalle, die man aus sd. W. umkrystallisieren kann, durch viel sd. W. wird das Salz allerdings etwas dissociiert. Bei längerem Verweilen im trocknen Vakuum oder bei 100° verliert das Salz sein Krystallwasser und wird braun. An der Luft nimmt es wieder W. auf und wird wieder gelb. Die Krystallwasserbestimmungen mit verschiedenen Proben lassen auf die Existenz eines Salzes mit $2H_2O$ und eines anderen mit $4H_2O$ schlieſsen. Das Jodhydrosulfat ist in Wasser wenig löslich.

Chlorhydrophosphat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.2HCl.PO_4H_3.9H_2O$. Das Salz krystallisiert in kleinen, in W. ll. Nadeln. Das *Bromhydrophosphat* enthält 7 Mol. Krystallwasser, und das *Jodhydrophosphat* bildet wie das Jodhydrosulfat eine gelbe krystallinische M. mit 6 Mol. H_2O. (Cr. **115**. 608—10. [24/10.*].) SACHSSE.

Léo Vignon, *Darstellung und Eigenschaften des Fibroins.* Die rohe Seide, die man durch das Abspulen der Cocons von Bombyxmori erhält, besteht wesentlich aus zwei durch verschiedene Rkk. trennbaren Stoffen. In der Industrie vollzieht man diese Trennung durch die Einw. von sd. Seifenlösung, und zwar verlieren im Mittel 100 Teile rohe Seide dabei 25 Teile und hinterlassen 75 Teile einer Substanz, die als *Fibroin* bezeichnet wird. Das D. desselben ist 1,34, es enthält in Prozenten:

C 48,3, H 6,5, N 19,2 O 26,0.

Das Fibroin enthält viel weniger Mineralstoffe als die rohe Seide, nämlich nur 0,01%, während die Seide 0,8% enthält. Es l. sich in konz. HCl zu einer das Licht linksdrehenden Lsg. Aus dieser Lsg. wird es durch A. gallertartig gefällt und ähnelt im feuchten Zustande gelatinöser Kieselsäure, im getrockneten Zustande dem Eiweifs. In diesem Zustande hat das Fibroin seinen Glanz verloren, seine Zus., sein D., seine Wirkung auf das polarisierte Licht und sein Absorptionsvermögen für Farbstoffe aber behalten. (Cr. **115**. 613—15. [25/10.*].) SACHSSE.

Anthoine, *Chemische und physiologische Eigenschaften eines vom Eukalyptusöl abgeleiteten, krystallisierten Dichlorhydrats.* Durch Einw. von wss. Salzsäure auf Eukalyptusöl erhielt Vf. ca. 25% eines schön kryst. Dichlorhydrats, und zwar aus allen Fraktionen dasselbe Prod. und die gleiche Ausbeute. Aus PAe. umkrystallisiert, hat dasselbe F. 50°, K. 115°, wobei Zers. eintritt, ist optisch inaktiv, unl. in W. und Glycerin, ll. in Ä., Chlf, fetten und flüchtigen Ölen, PAe., Eg.-Ä. und A. Letzterer zersetzt es aber schon in der Kälte teilweise unter Bildung eines terpinolartig riechenden Körpers. Das Dichlorhydrat ist sehr stark mikrobicid, wie das Eukalyptusöl, besitzt vor demselben aber den Vorzug der konstanten Zus. Ein Zusatz von $^1/_{00}$ zu 5%ger, mit Diastase verzuckerter Stärkelsg. machte dieselbe für Monate unverändert haltbar und schützte 5%ge Eiweifslsg. vor Fäulnis, mit Pankreassaft peptonisiertes Eiweifs blieb geruchlos, Urin blieb klar und ging nicht in Ammoniakfäule über. Die Biergärung wird durch die Verb. verlangsamt, und es wird weniger CO_2 entwickelt. Das Endresultat ist aber dasselbe. (JPCh. [5.] **26**. 391—94.) MUHLERT.

Ed. Heckel, *Über Owalaöl.* Das Owalaöl liefert der Samen von Pentaclethra macrophylla, welche am Kamerunflusse sowie an der ganzen afrikanischen Westküste vom Rio Nunez bis Gabon-Congo vorkommt. In Afrika heifst die Ölpflanze Owala, Tetrambo, Babiley etc. In Gabon dient der Ölsamen in Verb. mit den Samen von Irringia Gabonensis Baillon zur Darst. des Dikabrotes. Die Mutterpflanze, ein vielfach verzweigter, blätterreicher Baum, wird am Rio Nunez 20 m, am Gabon 6 m hoch. Das schlecht etw. kurz gestielte Orarium enthält oft zahlreiche in zwei Vertikalreihen angeordnete Orula; die Frucht ist ca. 55 cm lang, 9 cm breit und 3,5 cm dick, besitzt ihrer ganzen Länge nach je eine seitliche Naht, an der sie in zwei Hälften aufspringt. Die Oberfläche der holzigen dicken Schote ist kastanienbraun und vor der Reife behaart. Die Samen, in jeder Fruchthälfte 6—7, sind 7 cm lang und breit, elliptisch und abgeplattet. Das dicke lederartige Episperm schliefst die festen, voluminösen, im Bruche elfenbeinfarbigen Keimblätter ein, die, von zuerst süfsen, hinterher bitterlichem Geschmack, mit einer Fettsubstanz ausgefüllt sind. Die Analyse der Embryonen ergab SCHLAGDENHAUFFEN 45,18% Fett vom F. 24,8°. — Die ungeschälten Samen liefern 36%, die geschälten 44% Öl. Das Öl liefert sehr viel Fettsäuren von hohem F., so dafs es in der Kerzenindustrie verwendet werden kann. Bei der Verseifung, Behandlung mit Säuren und Dest. gewinnt man aus dem Öl 85,5% destillierbare Fettsäuren, darunter 38% Stearin und 8,37% Glycerin. F. der Fettsäuren 58,7°; F. des Stearins 74°. Die Destillationsprodukte sind weifs. — Vf. fordert zu Kulturverss. des Pentaclethrabaumes in Frankreich und in indischen Kolonien auf. (Rep. de Pharm. 1892; ApZ. **7**. 520—21.) HEFELMANN.

F. Anderlini, *Einwirkung von Diaminen auf Cantharidin. I. Einwirkung von Äthylendiamin.* Die Rk. ist je nach Umständen verschieden und kann nach einer der drei folgenden Gleichungen verlaufen:

$$\text{I. } C_{10}H_{12}O_4 + C_2H_4(NH_2)_2 = C_{10}H_{12}O_4.C_2H_4(NH_2)_2.$$
$$\text{II. } C_{10}H_{12}O_4 + C_2H_4(NH_2)_2 = C_{12}H_{16}O_2N_2 + H_2O.$$
$$\text{III. } 2C_{10}H_{12}O_4 + C_2H_4(NH_2)_2 = 2C_{11}H_{14}O_2N + 2H_2O.$$

Nach I. entsteht ein einfaches Additionsprod., nach II. eine energische Base und nach III. eine neutrale Verb., wahrscheinlich von Imidnatur und isomer mit dem Methylderivat des Cantharidinimids. Das Additionsprod. erhält man, wenn man Cantharidin mit Äthylendiamin bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt. Das Cantharidin muſs dabei sehr fein verteilt sein, wie man es erhält, wenn man es in konz. Salpetersäure l. und die Lsg. unter lebhaftem Umschütteln in W. gieſst. Die Temperatur des Gemisches von Cantharidin und Äthylendiamin erhöht sich nach einigen Minuten merklich, und das Cantharidin zeigt Neigung, sich zusammenzuballen. Aus diesem Grunde muſs man lebhaft umschütteln. Das Prod. ist weiſs, unl. in A., Ä. u. Bzl. und schm. u. Zers. bei 195°. Mit Säuren scheidet sich Cantharidin ab.

Beim Erwärmen von Cantharidin mit Äthylendiamin entstehen die Verbb. nach Gleichung II und III, je nach Umständen und verschiedenen Mengenverhältnissen. Durch Behandlung mit k. W. kann man beide trennen, weil die neutrale Verb. ungelöst bleibt, während die Base sich löst. Durch Behandlung mit sd. W. kann man die in k. W. unl. Verb. umkrystallisieren. Sie bildet farblose, perlmutterglänzende Schüppchen, die bei 219—220° schm. Nach den krystallographischen Bestimmungen von Negri gehören die Krystalle dem monoklinen Systeme an. Beim Erwärmen der Substanz mit Kali oder Baryt erfolgt keine Zers., sie verbindet sich nicht mit Säuren und giebt mit Metalllsgg. keine Rkk.

Die in dem W. bei der Abscheidung dieser Substanz gelöst bleibende Verb. erscheint in Gestalt einer klebrigen, schwach braun gefärbten M., die aber beim Umrühren mit einem Glasstabe zu einer festen krystallinischen M. erstarrt. Ihre groſse Löslichkeit in allen Mitteln erschwert die Reinigung. Man verwandelt in das Chlorhydrat, krystallisiert dieses um und zers. mit konz. Kalilauge, worin die Base weniger l. ist, als in reinem W. Die Base wird dann mit Ä. ausgeschüttelt. Sie bildet Krystalle, die bei 94—95° schm., und scheint auch Ä. als Krystalläther aufnehmen zu können. Das Chlorhydrat krystallisiert im triklinen Systeme. Das Chloroplatinat bildet einen dunkelgelben krystallinischen Nd.

II. *Einwirkung von Phenylendiamin.* Cantharidin u. Phenylendiamin wirken nur in essigsaurer Lsg. aufeinander. Das Prod. hat die Zus. $C_{10}H_{16}O_2N_2$ u. ist neutral u. in Säuren unl. III. *Einw. von Tolylendiamin.* Das Verf. ist dasselbe wie bei dem Phenylendiamin. Das Prod. hat die Zus. $C_{17}H_{17}O_2N_2$ u. ist in seinen Eigenschaften dem Prod. aus Phenylendiamin sehr ähnlich. (RAL. 1. II. 223—30. [18/9.*].) Sachsse.

E. Yung, *Einwirkung des farbigen Lichtes auf die Entwickelung der Tiere.* Vf. erwähnt, daſs er schon 1878 die brechbarsten Strahlen des Spektrums, die blauen und violetten, als förderlich für die Entwickelung der Eier und Larven vom Lymnaeus stagnalis, Salmo trutta, Rana esculenta nnd temporaria, die roten Strahlen als verlangsamend und die grünen als aufhaltend erkannt habe. Diese ersten Resultate wurden von anderen Beobachtern und vom Vf. selbst weiter bestätigt. Seit dieser Zeit wurden die Verss. unter verschiedenen Bedingungen fortgesetzt. Von den dabei erhaltenen Resultaten erwähnt Vf. das eine, daſs Tiere, die Fälle von Symbiose darbieten, eine Ausnahme von der Regel machen, die Vf. 1882 festgestellt hat (? der Ref.). Neuere Verss. mit Hydra viridis zeigen, daſs diese Polypen sich rascher und reichlicher am roten als am weiſsen Lichte entwickeln. Letzteres ist ihnen vorteilhafter als grünes und namentlich als violettes Licht. Dunkelheit schadet der Entwickelung. (Cr. 115. 620—21. [24/10.*].) Sachsse.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Retgers, *Über die chemische und mineralogische Zusammensetzung des Sandes der niederländischen Dünen.* Zur Trennung der einzelnen Mineralien, die im Sande enthalten sind, voneinander und namentlich von dem die Hauptmenge betragenden Quarze bediente sich der Vf. schwerer Flüssigkeiten, aus denen einzelne durch D. stark verschiedene Gruppen fraktioniert gefällt wurden. Die folgenden Mineralien kommen im Dünensande vor:

	D.	Härte		D.	Härte
Orthoklas	2,56	6	Titanit	3,4—3,6	5—7
Mikroklin	2,56	6	Sillimannit	3,2—3,3	6—7
Plagioklas	2,5—2,7	6	Olivin	3,3—3,5	7
Cordierit	2,6—2,7	7—8	Granat	3,6—4,2	7
Quarz	2,65	7	Staurolith	3,4—3,8	7—8
Kalkspat	2,71	3	Disthen	3,5—3,7	7
Apatit	3,2	5	Korund	3,9—4,0	9
Hornblende	3,1—3,3	5—6	Spinell	3,6—4,1	8
Turmalin	3,0—3,3	7—8	Rutil	4,2—4,4	7
Augit	3,3—3,6	5—6	Zirkon	4,4—4,8	7—8
Epidot	3,3—3,5	6—7	Magneteisen	5,0—5,2	6—7
			Titaneisen	4,8—5,0	6

Zur Abscheidung der Hauptmenge des Quarzes wurde der Sand in eine THOULET'sche Lsg. von D 2,7 gebracht. Den darin untersinkenden Teil trug der Vf. in eine THOULET'sche Lsg. oder in Methylenjodidxylolgemisch von D. 3,0 ein, den Teil der schwerer war als 3,0 in reines Methylenjodid, D. 3,3, und die darin untersinkenden Mineralien in die vom Vf. (**90**. I. 691) vorgeschlagene Lsg. von Jod und Jodoform in Methylenjodid (D. 3,6). Es blieb nur 0,1% des angewandten Sandes von einem Gemisch der Mineralien zurück, welche schwerer als 3,6 sind. Um diese voneinander zu trennen und für die optische und chemische Unters. in genügender Menge zu isolieren, wurde 1 kg Sand mit THOULET'scher Lsg. von D. 3,2 behandelt, und die darin untersinkenden Mineralien wurden in *geschmolzenes Thalliumsilbernitrat*, $AgNO_3 + TlNO_3$, gebracht. Dieses Doppelsalz schm. bei 75°, und die Schmelze hat D. 5,0. Man kann deren D. bequem variieren, indem man W. hinzufügt, welches sich mit der Schmelze mischt. Durch fraktionierten Wasserzusatz gelingt es, nacheinander Granat, Rutil, Zirkon und die beiden Eisenerze zum Niedersinken zu bringen. Indem auch die Mineralien, die leichter und schwerer als 2,65 sind, durch fraktioniertes Schweben möglichst von der Hauptmenge des Quarzes getrennt wurden, gelang es, eine Reihe von Gruppen herzustellen, die nach ihrem vorwaltenden Bestandteile bezeichnet wurden. Die Tabelle am Schlusse des Referats läßt die Namen und relativen Mengen der einzelnen Gruppen erkennen.

Jede Gruppe enthält noch Beimengungen der Mineralien der benachbarten Gruppen, weil die isomorphen Mischungen und die Einschlüsse eine scharfe Trennung der Mineralien nach D. nicht gestattete.

Für die optische Unters. der Mineralien brachte der Vf. diejenigen von geringerer Lichtbrechung in Bzl., diejenigen von stärkerer in Methylenjodid. Größere Körner wurden im Achatmörser in kleine Splitter zerschlagen (nicht gepulvert). Die Identität einiger Mineralien wurde durch mikrochemische Rk. über allen Zweifel sicher gestellt. Für die Trennung des Magneteisens von den übrigen Mineralien derselben Gruppe wurde ein schwacher Magnet benutzt, für die Abscheidung des Titaneisens ein starker Elektromagnet.

Unter den *Feldspäten* überwiegt der Orthoklas bei weitem, und dies spricht dafür, dafs der Sand hauptsächlich aus den Graniten, Gneissen und Glimmerschiefern des Urgebirges stammt. Die Einschlüsse im *Quarz* beweisen diese Herkunft deutlich. Die charakteristischen Quarze der Porphyre und Quarztrachyte fehlen im Dünensand vollständig. Der Kalkspat ist teilweise in Form von Resten von Muschelschalen im Sande enthalten, teilweise in deutlichen Spaltungsstücken; letztere stammen wahrscheinlich aus dem grofsen Kalkbecken, welches von der Maas durchströmt wird. Die *Hornblende* ist meist die grüne oder braune, nebst wenig Strahlstein, Smaragdit und Glaukophan. Bei der Spaltbarkeit der Hornblende und der geringen Widerstandsfähigkeit derselben gegen chemische Einflüsse mufs angenommen werden, dafs die nicht unbeträchtlichen Menge derselben im Dünensande den Rest einer ziemlich grofsen Menge Hornblende darstellt, die den krystallinen Schiefern entstammt. Der *Augit* ist meistens hellgrün, dem Diopsid ähnlich und nur selten dunkelgrün; dies spricht dafür, dafs der Augit nur zum geringen Teil aus den Basalten stammt, welche an einigen Stellen des Rheinufers auftreten, sondern grösstenteils aus den Urgebirgsschiefern. Dies wird auch dadurch bestätigt, dafs nur sehr wenige Augitkörner die zahlreichen Einschlüsse von Glas und Magma zeigen, welche für den Augit der jüngeren Eruptivgesteine charakteristisch sind. Der *Olivin* entstammt wahrscheinlich dem Basalt vom Niederrhein. Dafs dies so leicht zersetzliche Mineral in den Dünensand gelangte, erklärt sich durch seine grofse Härte und durch die Abrundung der Oberfläche infolge der Reibung, welche chemischen Agenzien keinen leichten Angriff gestattete. Der *Granat* ist hauptsächlich der Almandin der krystallinen Schiefer; seltener sind Grossular und Melanit, Pyrop ist nicht vorhanden. *Staurolith* und *Cyanit* verraten deutlich ihre Herkunft aus den Alpen. *Spinell* und *Zirkon* wurden in schönen Krystallen mit glänzenden Flächen aufgefunden. *Magneteisen* kommt nicht in sehr grofser Menge vor, während er sich in anderen Sanden, z. B. denen von Java reichlich findet. Dies bestätigt gleichfalls, dafs die Hauptmenge des niederländischen Dünensandes den eisenarmen ältesten krystallinen Schichten der Erde entstammt, und dafs die Basalte des Niederrheins wenig an seiner Bildung beteiligt sind. *Pyrit* war auffälligerweise in dem Sande nicht enthalten.

Für die Analyse des Dünensandes insgesamt hätte eine grofse Menge Material aufgeschlossen werden müssen, weil die SiO_2 bei weitem darin überwiegt, und die Ergebnisse wären nicht sehr genau geworden. Der Vf. analysierte die einzelnen nach D. getrennten Gruppen vollständig oder bestimmte einen charakteristischen Bestandteil (z. B. Kali zur Feststellung des Orthoklasgehaltes) und konnte daraus wie aus den bekannten relativen Mengen der einzelnen Gruppe den Gesamtgehalt genauer ermitteln. Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der bei den Analysen erhaltenen und daraus berechneten Resultate.

Feldspatgruppe D. 2,50—2,60	3,23%	Orthoklas 21,36%		0,12 K_2O 0,13 Al_2O_3 2,98 SiO_2 (3,23)
		Quarz 78,64%		83,64 SiO_2
Quarzgruppe D. 2,60—2,70	83,64%	fast reiner Quarz		
Calcitgruppe D. 2,70—3,00	7,74%	40,46% Carbonate	91,05 $CaCO_3$ 1,62 $MgCO_3$ 7,33 $FeCO_3$	2,85 $CaCO_3$ 0,05 $MgCO_3$ 0,23 $FeCO_3$ (3,13)
		59,54% Quarz und Silikate	76,25 SiO_2 17,40 Al_2O_3 3,22 FeO 1,41 CaO 0,83 Mag	3,55 SiO_2 0,81 Al_2O_3 0,14 FeO 0,06 CaO 0,04 MgO (4,61)

		1,04% Apatit			0,0066 P_2O_5 0,0086 CaO (0,0152)
Hornblendegruppe D. 3,00—3,300	1,46%	98,96% Silikate	46,95 SiO_2 18,72 Al_2O_3 13,90 FeO 11,39 CaO 8,20 MgO		0,69 SiO_2 0,27 Al_2O_3 0,20 FeO 0,17 CaO 0,12 MgO (1,45)
Augitgruppe D. 3,30—3,60	1,10%		41,84 SiO_2 8,36 Al_2O_3 29,06 FeO 15,95 CaO 3,60 MgO		0,47 SiO_2 0,09 Al_2O_3 0,32 FeO 0,18 CaO 0,04 MgO (1,10)
Granatgruppe D. 3,60—4,29	2,70%		33,02 SiO_2 0,66 TiO_2 20,04 Al_2O_3 36,06 FeO 9,14 CaO 1,63 MgO 0,56 Zirkon		0,88 SiO_2 0,01 TiO_2 0,54 Al_2O_3 0,97 FeO 0,25 CaO 0,04 MgO 0,01 Zirkon (2,70)
Gruppe des Rutils, Zirkons und der Eisenerze D. 4,20—5,20	0,13%		3% Granat 20% TiO_2 22% Zirkon 55% Fe_2O_4		0,04 Granat 0,03 TiO_2 0,02 ZrO_2 0,01 SiO_2 0,07 Fe_2O_4

Daraus ergiebt sich als Pauschalzusammensetzung des Dünensandes:

In verd. HCl löslich:

$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$
2,85	0,05	0,23.

In verdünnter HCl unlöslich:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	ZrO_2	P_2O_5
92,23	1,85	1,65	0,66	0,28	0,12	0,04	0,03	0,0066

Auſserdem muſs der Sand wegen des Gehaltes an Turmalin u. Apatit auch Bor und Fluor enthalten; dieselben konnten aber auch qualitativ nicht nachgewiesen werden. (RPB. **11**. 169—257) BODLÄNDER.

Patente.

F. P. Candy, Balham, Surrey, *Verbesserungen in der Oxydation von Schmutzwässern*. Eine Lsg. von Ferrosulfat oder Chlorür wird mit etwa 15% reiner Schwefelsäure oder HCl vermischt u. in einem Cylinder mit einem Überschuſs von Mangansuperoxyd oder Eisenoxydhydrat heftig geschüttelt, bis 50—80% des Ferrosalzes oxydiert sind. Zu dieser Mischung kann man auch Bauxit nebst einer zur Überführung desselben in Aluminiumsulfat ausreichenden Menge H_2SO_4 geben. Von diesem Gemisch wird soviel als 2—14 g des ursprünglichen Ferrosalzes entspricht, auf eine Gallone des Abwassers zugesetzt. (EP. 15 391. 11/9. 91.; JSI. **11**. 769.) BODL.

T. P. Wilson, Manchester, *Verwendung von Schmutzwasserschlamm zur Herstellung eines Filtermaterials*. Der Schlamm, welcher von Natur eisenhaltig ist, oder

durch Anwendung eines eisenhaltigen Mittels zur Klärung enstanden ist, wird getrocknet und bei Abschluſs der Luft geglüht. Das entstandene Gemisch aus Kohle u. Fe_3O_4 soll ein gutes Filtermaterial geben. (EP. 17 275. 10/10. 91.; JSI. **11**. 769—70.) BODL.

G. Webb und **G. H. Rayner**, London, *Verbesserungen in der Fabrikation von Sauerstoff.* Um das nach der Methode von TESSIÉ DE MOTAY zur Absorption des Sauerstoffs aus der Atmosphäre nötige Material herzustellen, wird Ätznatron in W. von 100° gel., mit Mangansuperoxyd und Natriummanganat verrührt, getrocknet und auf Rot- oder Weiſsglut erhitzt. Die M. wird darauf in wallnuſsgroſse Stücke gebrochen u. diese, welche etwas klebrig sind, werden mit Braunsteinpulver geschüttelt. Dadurch wird verhindert, daſs die Stücke beim Erhitzen sintern und zusammenbacken. Oxydation durch Luft und Reduktion durch Wasserdampf verlaufen wie gewöhnlich. (EP. 13 036. 31/7. 91.; JSI. **11**. 773.) BODL.

W. Walker, London, *Methode zur Wiedergewinnung von Kohlensäure aus Kalk- und anderen Öfen und Apparate dafür.* Die CO_2 wird von Natriumcarbonat absorbiert, während die indifferenten Gase entweichen; dann wird evakuiert und auf 75° erhitzt, wobei die CO_2 wiedergewonnen und zur Darst. von fl. CO_2 verwandt wird. Das Natriumcarbonat befindet sich auf Filterleinwand, durch welche die Abgase streichen. (EP. 9561. 5/6. 91.; JSI. **11**. 686.) BODL.

D. Rylands, Stairfoot, *Verbesserungen in der Darstellung von Kohlensäure.* Kalkstein oder Kreide wird in geschlossenen evakuierten Retorten erhitzt, und die abgesaugte CO_2 wird verflüssigt. (EP. 9732. 9/6. 91.; JSI. **11**. 686.) BODL.

G. T. Beilby, Slateford, *Methoden und Apparate zur Fabrikation von Cyaniden.* Trockenes NH_3 wird durch ein erhitztes Gemisch von 55—60 Tln. trockenem Kaliumcarbonat, 20—25 Tln. Kohle u. 20 Tln. Cyankalium gepreſst. An Stelle von Ammoniak kann man auch die flüchtigen Alkaloide von Kerosinschieferöl, Torfteer oder Knochenöl anwenden. Das Cyankalium dient dazu, den F. der Mischung herabzusetzen. Man unterbricht die Zufuhr des Ammoniaks, sobald ein Prod. mit 70% Cyankalium gebildet ist. (EP. 4820. 18/3. 91.; JSI. **11**. 744.) BODL.

J. E. Bott, Eyam, Derbyshire, *Verbesserungen in der Darstellung von Ferrobronze und anderen Legierungen.* Es wird zunächst durch Erhitzung von Schwefeleisen mit Zink eine Eisenzinklegierung bei niedriger Temperatur unter geringem Zinkverlust dargestellt, und diese wird mit Kupfer zur Bildung von Ferrobronze geschmolzen. Es wird hierdurch die Schwierigkeit vermieden, die mit der Einführung von Eisen in das Kupfer verbunden ist, und die Menge des letzteren Metalles kann bei Herstellung fester und dehnbarer Legierungen verringert werden. Zur Darst. des Schwefeleisens bringt man eiserne Stäbe in geschmolzenen Schwefel. Je nach der Beschaffenheit, welche die Bronze haben soll, wendet man nur Schmiedeeisen an oder macht Zuschläge von Titaneisen, Wolframit oder Chromeisenstein. (EP. 795. 15/1. 91.; JSI. **11**. 693.) BODL.

J. O. Day, Blackheath, *Herstellung von Legierungen zum Anstrich auf Eisen, Stahl oder anderen Materialien, um dieselben vor Rost und Korrosion zu schützen.* Es werden Legierungen aus Zink und Antimon, Zink und Kupfer, Zink, Antimon und Kupfer hergestellt oder solche, in denen ein Teil des Zinks durch Blei ersetzt ist. Die Legierungen werden gepulvert und in einer Anstrichflüssigkeit verteilt, mit welcher Eisen- oder Stahlplatten zum Schutz gegen Rost und Korrosion bestrichen werden. Der Schutz soll dadurch zu stande kommen, daſs die Legierung mit dem Eisen eine galvanische Kette bildet. (EP. 9417. 3/6. 91.; JSI. **11**. 694.) BODL.

E. B. Truman, Nottingham, *Verbesserung beim Färben von seidenen Geweben oder Garnen.* Gefärbte Seide entfärbt sich zuweilen in einer feuchten Atmosphäre oder bei niedriger Temperatur. Um dies zu verhindern, fügt man zum Farbbade $^1/_{500}$—$^1/_{1000}$ Sublimat. (EP. 10 438. 19/6. 91.; JSI. **11**. 680.) BODL.

The Clayton Aniline Company, Limited, and **J. Hall**, Clayton, Manchester, *Verbesserungen in der Fabrikation von Farbstoffen.* Kombiniert man gleiche Moleküle einer Diazoverb. und von m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin, so erhält man ein Chrysoidin. m-Phenylendiamin läſst sich aber auch mit 3 Mol. von Diazoverbb.

kombinieren unter Bildung brauner Farbstoffe. Das erste oder zweite Molekül der Diazoverb., oder beide, müssen in Form von Sulfonsäuren angewandt werden, damit verwendbare Verbb. entstehen. Ein Wolle braun färbender Stoff wird erhalten, wenn man 91 kg salzsaures m-Phenylendiamin in W. l., mit Natriumcarbonat alkal. macht und mit der Diazolsg. behandelt, die man erhält, wenn man 158 kg naphtionsaures Natrium in W. l., 100 kg HCl und 35 kg Natriumnitrit hinzufügt. Nachdem man 24 Stunden umgerührt hat, läfst man eine Lsg. von Diazotoluolchlorid (aus 53 kg o-Toluidin) zufliefsen und nach weiterem 24stündig. Umrühren nochmals ebensoviel Diazotoluolchlorid. Man erhält während der ganzen Operation die Lsg. durch Zufügung von Natriumcarbonat oder Ätznatron alkalisch. Nachdem man die Lsg. hat einen Tag stehen lassen, salzt man den Farbstoff aus, preſst ihn ab und trocknet. Setzt man an Stelle der zweiten Portion von Diazotoluolchlorid eine Lsg. von Tetrazodiphenylchlorid (aus 46 kg Benzidin) zu, so erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle braun färbt. (EP. 15 494. 12/9. 91.; JSI. **11**. 679.) Bodl.

Read, Holliday u. **Söhne, Limited**, Huddersfield, u. **A. G. Brookes**, London, *Verbesserungen in der Fabrikation von Axofarben. Benzolazo-α-naphtylamin* oder eines seiner Homologen, wie z. B. o-Toluolazo-α-naphtylamin oder eine Sulfonsäure desselben kann sich mit gleichen Molekülen einer Tetrazoverb. zu einer intermediären Verb. vereinigen, welche sich mit Phenolen, Aminen oder deren Sulfon- oder Carbonsäuren zu neuen Farbstoffen kombinieren läfst. Zur Darst. eines dunkelblauen Farbstoffes, welcher ungebeizte Baumwolle in einem neutralen, salzhaltigen Bade färbt, l. man 34,9 Pfd. des Natriumsalzes der Benzolazo-α-naphtylaminmonosulfonsäure in 200 Gallonen W. und vermischt die Lsg. mit 100 Gallonen einer Paste, die 39,2 Pfd. Tetrazonstilbendisulfonsäure enthält. Nach sechsstündigem Umrühren giebt man eine Lsg. von 14,5 Pfd. Naphtylamin und 14,5 Pfd. HCl von 22° B. in 100 Gallonen W. hinzu und behandelt das Ganze unter beständigem Rühren allmählich mit einer Lsg. von 20 Pfd. Natriumcarbonat in 20 Gallonen W. Diese Operation dauert 6 Stunden, und man setzt das Umrühren noch 12 Stdn. lang fort. Der Farbstoff kann dann ausgesalzen, abgepreſst und getrocknet werden. — Da die Farbstoffe eine Amidogruppe enthalten, können sie diazotiert werden und kombinieren sich dann mit Phenolen, Aminen etc. zu neuen Farbstoffen, und diese Operation kann auch auf der Faser ausgeführt werden, indem man das gefärbte Gewebe durch ein salpetrige Säure enthaltendes Bad gehen läfst, wäscht und mit einer Lsg. eines Phenols, eines Amins oder einer Sulfon- oder Carbonsäure derselben imprägniert. (EP. 11 395. 4/7. 91.; JSI. **11**. 679.) Bodl.

E. Rischgitz, London, *Behandlung von Torf*. Um Torf zu konservieren, wird er zerkleinert, mit Kalkwasser behandelt u. getrocknet. Dadurch werden die Säuren des Torfs neutralisiert, und gleichzeitig wird eine Verb. des Kalks mit der in dem Torf vorhandenen Kieselsäure und Thonerde gebildet, welche den Torf einhüllt und vor dem Verderben schützt. Enthält der Torf wenig Mineralbestandteile, so giebt man etwas Wasserglas in die Mischung und eventuell etwas Permanganat, um die Entstehung des schützenden Überzuges zu beschleunigen. So behandelter Torf braucht nicht durch Maschinen zu Briquetts geformt zu werden und giebt, wenn gut getrocknet, eine groſse, helle Flamme. Man kann die Säuren im Torf auch durch Natron, Kali oder Eisenvitriol neutralisieren. (EP. 10 452. 19/6. 91.; JSI. **11**. 670.) Bodl.

Notizen.

A. Kretzschmar, *Über Négrier's Verfahren und Apparat zur Konzentration der Schwefelsäure*. (ChZ. **16**. 418.)

Rösing, *Bleiverarbeitung in der Bessemerbirne*. (BHZ. **51**. 200.)

Rodger, *Das englische Antimonschmelzverfahren*. (BHZ. **51**. 198.)

H. Schmid, *Über das neueste Gravitz'sche französische Patent betreffs „Verbesserung des Anilinschwarz"*. (ChZ. **16**. 502—3 u. 531—32.)

Schluſs der Redaktion: den 22. November 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. No. 24. 14. Dezember.

Agrikulturchemie.

Paul Wagner, *Das schwefelsaure Ammoniak als Düngemittel.* Eine pflanzenschädigende Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks konnte Vf. selbst bei aufsergewöhnlich hohen Gaben nicht konstatieren. Die Schwefelsäure des schwefelsauren Ammoniaks übt bei dem in der Praxis gebräuchlichen Düngergaben keine nachteilige Wirkung auf die Vegetation aus. Werden die N-Salze in so konz. Lsgg. den Pflanzen geboten, dafs eine nachteilige Wirkung für die Vegetation eintritt, so erfolgt diese bei Salpeterdüngungen früher als bei Ammoniakdüngungen. Eine erhebliche Minderwirkung des Ammoniakstickstoffs im Vergleiche zum Salpeterstickstoff tritt da ein, wo der Boden einen ungenügenden Gehalt an kohlensaurem Kalk aufweist. Auf ungekalktem Torfboden betrug die Ammoniakwirkung nur 28% der Salpeterwirkung, während sie unter sonst gleichen Verhältnissen auf gekalktem Torfboden bis auf 90% der Salpeterwirkung sich steigerte. Eine Minderwirkung des Ammoniakstickstoffs im Vergleiche zum Salpeterstickstoff tritt ferner da ein, wo der Boden einen ungenügenden Gehalt an Kali aufweist. Das Natron des Chilisalpeters ist im stande, unter solchen Verhältnissen den Kalimangel des Bodens bis zu einem gewissen Grade zu ersetzen, indem es eine teilweise Vertretung des Kalis übernimmt. Eine Beidüngung von Kochsalz, Viehsalz oder natronhaltigen Kalisalzen vermehrt in solchen Fällen die Wirkung des Ammoniaksalzes. Wenn alle für die Wirkung der Ammoniak- und Salpeterdüngung erforderlichen Bedingungen erfüllt sind, so beträgt die Wirkung des Ammoniakstickstoffs rund 90% der Wirkung einer entsprechenden Menge Chilisalpeter. Die Wirkung des Ammoniakstickstoffs übersteigt diejenige des Salpeterstickstoffs, wenn anhaltende Regengüsse und durchlässiger Boden eine zu tiefe Versickerung des Salpeterstickstoffs haben eintreten lassen, ebenso übersteigt die Wirkung des Ammoniakstickstoffs diejenige des Salpeterstickstoffs, wenn der Boden durch reichliche und wiederholte Kainitdüngungen so stark mit Natron angereichert worden ist, dafs eine weitere Zufuhr von Natron, die durch den Salpeter geschehen würde, nachteilig wirkt. Der Düngewert des Ammoniakstickstoffs wird im Durchschnitte der praktisch vorkommenden Verhältnisse demjenigen des Salpeterstickstoffs gleichzusetzen sein, falls die Anwendung des Ammoniaksalzes in rationeller Weise erfolgt. (Gas. **35**. 601—3. Oktober.) SACHSE.

A. Stutzer, *Trockene Biertreber.* Zu den früheren Versuchen über die Verluste, die der Nährwert von Biertrebern beim Trocknen erleidet (**92**. I 910), trägt der Vf. auf Grund neuerer Untersuchungen nach, dafs beim Abpressen frischer Treber, die nicht über Nacht gelagert haben, die Verluste an Nährstoffen nicht immer so bedeutend sind, wie früher auf Grund von Versuchen an älteren Trebern angegeben worden war. Es gehen beim Abpressen frischer Treber 0,62% Trockensubstanz von 23,89%, die in den frischen Trebern enthalten sind, verloren, und es ist fraglich, ob dieser Verlust so bedeutend ist, dafs, um denselben zu vermeiden, es sich lohnt, die gleichzeitig abgepreßten 26% W. lieber durch Abdampfen zu entfernen. Die Ursache des verschiedenen Futterwertes der Treber sucht der Vf. weniger in den verschiedenen Einflüssen des Trocknungsprozesses als in der Beschaffenheit der Treber selbst. Die aus stark gedarrten dunklen Malzen erhaltenen Treber haben einen gröfseren Gehalt

an unverdaulichen Proteïnstoffen als die Treber aus helleren Malzsorten. Deshalb ist der Nährwert der englischen Treber ein geringerer als der der meisten deutschen Treber, weil in England mehr dunkle Biere aus stärker gedarrten Malzen bereitet werden als in Norddeutschland. Die Farbe der Treber wird deshalb für die Beurteilung der Trockentreber einen guten Maſsstab liefern. (ZAng. 1892. 636—39. Bonn. 1/11.) BODLÄNDER.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. A. Genth, *Mineralogische Beiträge Nr. 54; mit krystallographischen Notizen von* **S. L. Penfield**. *Mit 4 Figg.* (Vgl. **92.** II. 667 und 670. *1. Aguilarit.* Von diesem erst kürzlich entdeckten Minerale (vgl. **91.** I. 1046) kamen mehrere neue Varietäten zur Untersuchung, während von den skelettartig entwickelten Dodekaedern, wie sie der Vf. früher beschrieben hatte, nur sehr wenige weitere Exemplare aufgefunden wurden. A bildet unregelmäſsige blätterige Partien, die Spaltungsklüfte eines Kalkspats ausfüllend, ist eisenschwarz und nach den Resultaten der Unters. ein sehr reiner Aguilarit. B. Zwischen nadel- und drahtförmigen Krystallen liegen bis 5 mm groſse Krystalle von anscheinend hexagonaler Form, an die Zwillinge des Polybasits erinnernd. Die Analyse des sorgsamst ausgesuchten Materials ergiebt eine kleine Beimengung eines Sulfantimonids zum Aguilarit. C. Gröſsere Krystalle von ähnlicher Beschaffenheit wie die unter B beschriebenen, bestehen, unter der Lupe geprüft, aus einer äuſseren glänzenden Hülle und einem inneren geschmeidigen Kerne. Der letztere ist möglicherweise ein neues Mineral, das Ganze wohl eine beginnende Umwandlung von Aguilarit in *Stephanit* mit beigemengtem, gediegenem Silber, Silberglanz etc. D. An einem kleinen Stück Kalkspat und Quarz wurden im Gegensatze zu den skelettartigen voll körperlich ausgebildete Dodekaeder beobachtet, die sich als ein selenhaltiger *Silberglanz* (a), nach der Formel $Ag_2Se.7Ag_2S$ (b) zusammengesetzt, erwiesen. E. Endlich kam zur Vergleichung ein *Akanthit* von Guanajuato, Mexico, zur Unters., der sich aber vollkommen frei von Selen erwies.

	Ag	Cu	Fe	Sb	As	Se	S	Summe
A.	79,41	0,50	—	—	—	13,96	5,93	99,80
B.	80,27	0,07	0,26	0,41	—	12,73	6,75	100,49
Ca.	67,58	6,83	0,42	6,83	—	3,51	14,76	99,93
b.	84,05	1,83	—	1,24	0,28	3,82	8,76	99,98
Da.	84,40	0,49	—	—	—	3,75[1]	11,36	100
b.	85,06	—	—	—	—	3,91	11,03	100
E.	86,79	—	—	—	—	—	13,20	99,99.

[1] Aus der Differenz bestimmt.

2. *Metacinnabarit.* Das Mineral kommt in unregelmäſsigen Partien in einem blätterigen, eisenschüssigen Schwerspat vor und stammt von San Joaquin, Orange County, Kalifornien. Es ist eisenschwarz, zeigt aber durch den helleren Strich, den einzelne Teile geben, einen Übergang zu gewöhnlichem Zinnober. Der Gehalt an Chlor, den die Analyse ergab, ist kein zufälliger, sondern wurde in einer Mehrzahl von Stücken nachgewiesen:

Hg	S	Cl	Summe	D.
85,89	13,69	0,32	99,90	7,706.

3. *Löllingit.* Das zuerst für Leukopyrit gehaltene Mineral von DRUM's Farm, Alexander County, Nordcarolina, erwies sich als Löllingit. Ausgesuchte Stücke

lieferten die unten gegebenen Analysenwerte, während allerdings die meisten zu Skorodit oxydiert waren:

Fe	Cu	As	S	Summe	D.
70,83	Spur	27,93	0,77	99,52	7,031.

4. *Rutil.* In einem fleischroten Orthoklas vom West Cheyenne Cañon, El Paso County, Colorado, fanden sich, meist nicht direkt diesen berührend, sondern in einen aus dem Orthoklas entstandenen Quarz eingebettet, kleine schwarze Krystalle, die PENFIELD als Rutil bestimmte, indem er zugleich auf die für dieses Mineral ungewöhnliche Typen, einen den Zinnsteinkrystallen nahe verwandten und einen von monoklinem Aussehen hinwies. Die von GENTH ausgeführte Analyse ergab:

SnO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Summe	D.
1,40	91,96	6,68	100,04	4,249.

5. *Quarz als Zersetzungsprodukt des Orthoklases vom West Cheyenne Cañon.* Der als Träger des Rutils unter der vorigen Nummer erwähnte Quarz ist graulich oder grünlich weifs und bildet kryptokrystallinische Überzüge der Wandungen von Hohlräumen, die sich bei der Zersetzung des Orthoklases bilden, so zwar, dafs der Quarz entweder direkt den Orthoklas berührt oder durch eine kleine Zwischenlage von Brauneisenerz von ihm getrennt ist. Wie die Analyse zeigt, ist dem Quarz noch etwas unzersetzter Orthoklas beigemengt:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe	D.
96,63	0,93	0,85	Spur	0,46	0,95	99,82	2,552.

6. *Danalith* vom West Cheyenne Cañon, El Paso County, Colorado. Von zwei Fragmenten erwies sich das eine, 15 zu 17 mm grofs, als zum Teil von Tetraeder, Gegentetraeder und Rhombendodekaeder begrenzt. Die Analyse ergab mit der Formel $(Be, Zn, Fe, Mn)_7\ Si_3O_{12}S$ gut übereinstimmende Werte. Von dem Redruther Vorkommen (vgl. **92.** II. 592) unterscheidet sich das Mineral, das mit Quarz, Astrophyllit und einem wahrscheinlich neuen Mineral vorkommt, durch einen gröfseren Gehalt an Zink und einen geringeren an Mangan. Die Analyse ergab:

SiO_2	BeO	CuO	ZnO	FeO	MnO	S	Glühverl.	Summe	O[1]	Rest
30,26	12,70	0,30	46,20	6,81	1,22	5,49	0,21	103,19	2,78	100,41.

[1] Dem Schwefel äquivalente Menge Sauerstoff.

D. 3,626—3,661.

7. *Yttrium-Calcium-Fluorid* von demselben Fundorte. Mit dem unter voriger Nummer erwähnten Quarz und Astrophyllit fanden sich körnige krystallinische Partikel mit aufblitzenden Spaltungsflächen, ein neues Mineral, das sich den Resultaten einer nur partiell durchgeführten Analyse auf die Formel $CaF_2.RF_3$ beziehen läfst, in der R = Y, Er, Ce, La, Di ist.

Glühverl.	Y_2O_3[1]	CeO_2	La_2O_3[2]	CaO	Fe_2O_3[3]
1,57	47,58	0,83	1,65	10,41	n. best.

[1] Und Er; das Molekulargewicht von Y und Er wurde zu 126 gefunden; die Oxyde waren gelb, die Sulfate und Oxalate leicht rosenrot. — [2] Und Di_2O_3. — [3] Und andere Beimengungen.

8. *Veränderter Zirkon (Cyrtolith) vom Mount Antero Chaffee County, Colorado.* Das Vorkommen bildet radialstängelige Gruppen von 10—15 mm Durchmesser, die mit Quarz, Muscovit und fleischrotem Orthoklas vorkommen und mit einer grünlichbraunen, aus Eisen- und Uranoxyd bestehenden Haut überzogen sind. Zwei Analysen des von diesen Zersetzungsprodukten gereinigten Materials ergaben:

SiO_2	ZrO_2	Y_2O_3	Fe_2O_3	UO_2	MnO	MgO	CaO	Glühv.	Summe	D.
30,38	61,38	0,60	0,70	4,82	Spur	Spur	Spur	2,42	100,30	4,258
30,66	60,89[1]	0,65	0,63	4,70	Spur	Spur	Spur	2,47	100	—

[1] Aus der Differenz bestimmt.

9. *Lepidolith* von Tanagama Yama, Japan. Der Glimmer ist von Albit und Quarz begleitet und bildet 30 zu 80 mm grofse Platten von graulich weifser Farbe mit einem Stich ins Rötliche. PENFIELD fand Zweiaxigkeit mit einem grofsen Wert für den Axenwinkel. Die Analyse (A) giebt Mittelwerte aus zwei bis drei Bestimmungen. Überkleidet sind die Glimmerplatten mit einem wasserhaltigen Zersetzungsprodukte, das unter D. analysiert ist:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Li_2O	Na_2O	K_2O	H_2O	Fl
A.	53,34	17,76	3,25	2,77	0,05	0,37	4,60	1,55	10,90	0,65	7,78
B.	52,91	21,15	3,59	0,94	n. bestimmt		2,19	n. bestimmt		5,97	n.best.

Summe von A = 103,02, oder nach Abzug der für F äquivalenten Menge von O (3,28) = 99,74. — D. 2,883.

10. *Fuchsit von Habersham County, Georgia.* In einem aus grauem Muscovit und Quarz bestehenden Glimmerschiefer kommen mit Chromeisen 10—12 mm grofse Tafeln eines smaragdgrünen Glimmers vor, der nach PENFIELD zweiaxig mit grofsem Axenwinkel und sehr deutlich dichromatisch ist. Die Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CuO	Na_2O	K_2O	Glühv.	Summe	D.
46,73	29,00	2,73	2,59	3,03	0,14	0,26	9,25	6,04	99,77	2,983.

(Sil. [3.] **44**. 381—89. 1/11. [29/8.] Philadelphia.) NIES.

H. A. Miers und **G. T. Prior**, *Danalith von Redruth, Cornwall.* (Sil. [3.] **44**. 430. 1/11. — C. **92**. II. 592.) NIES.

E. Sickenberger, *Briefe aus Egypten. 1. Vady Atrun. Das Natronthal.* Das Natronthal erstreckt sich als Depression, teilweise selbst etwas unter dem Niveau des ca. 100 km entfernten Mittelmeeres liegend, auf eine Länge von 140 km u. eine Breite von 20 km. Es enthält 16 Seen von 2—10 qkm Flächeninhalt, von denen jedoch einer, Omm Rische, nur NaCl und kein anderthalbfach kohlensaures Na enthalten soll. Nur einer dieser Seen, el Namrah (d. h. der rote, von der Farbe seines W.), wird auf Natron ausgebeutet. Er ist 5 km lang und 1 km breit, zeigt jedoch keinen konstanten Flächeninhalt; er ist kleiner bei hohem Wasserstand, gröfser bei niedrigem Wasserstande des etwa 60 km entfernten Nils. Die Infiltration des Hochwassers trifft erst beim roten See ein, wenn der Nil wieder den tiefsten Wasserstand aufweist. Die nahere Unters. lehrte, dafs allein in dem See Namrah ausreichend gutes Natron, d. h. von 60% Gehalt aufwärts an Carbonat, enthalten ist, um den Bedarf der egyptischen Regierung mehrfach zu decken. Weiterhin ergab sich, dafs der Regen für die Natronbildung geradezu schädlich wirkt, da das Carbonat dadurch aufgel., weggeschwemmt oder versenkt werden würde. Diese Befunde waren insofern von grofsem Interesse, als die Konzessionäre der Natronausbeute, welche alljährlich an die Regierung ca. 500000 kg Natron abzuführen haben, behauptet hatten, dafs infolge des Regenmangels im letzten Jahre zu wenig Natron gewonnen worden wäre, und damit die Lieferung einer zu geringen u. überdies 60—80 % NaCl enthaltenden Menge an Natron begründet hatten. Vf. ermittelte weiterhin, dafs 6 andere von ihm untersuchte Natronseen die gleiche Ergiebigkeit besitzen, wie der bisher allein ausgebeutete Namrah-See. Über den Vorgang der Bildung des kohlensauren Natrons macht Vf. folgende Angaben: Das Natronthal ist eine lange, von Flugsandhügeln durchzogene Mulde, an deren, durch gerundete Sandhügel gebildetem Rande keine Felsen zu Tage treten. Etwa in der Mitte befindet sich bei dem See gleichen Namens

ein Felsen el Meluk, dessen durch Erosion entblößte Seiten abwechselnde Lagen Kalkstein, eisenschüssigen Thon und kalkigen Sandstein zeigen. Der nahe Thalrand bildet scheinbar die Fortsetzung dieser Schichten. Die Spitze des Berges ist rezente Cementbildung; im Thon finden sich viele lose, gut ausgebildete, große Krystalle von $CaSO_4 + 2$ aq. u. NaCl. (Schluß folgt.) (ChZ. **16**. 1645—36. Cairo.) HEFELMANN.

H. L. Preston, *Notiz über einen Meteoriten von Farmington, Washington County, Kansas. Mit einer Abbildung.* Der etwas über 136 Pfund (61,7 kg) schwere Meteorit hat das Aussehen eines dunkelbraunen Konglomerats und ist durch eine Anzahl von Rissen ausgezeichnet, die bei einer Breite von nur 1 mm vom Rande aus 10—75 mm tief eindringen und z. T. mit Eisen erfüllt sind, das auch in Körnern und größeren Partien (in einem Falle von 6 zu 11 mm Durchmesser) in der Masse selbst vorkommt. Der Vf. ist geneigt, eine Zertrümmerung des Meteoriten beim Eintritt in unsere Atmosphäre anzunehmen, wobei die entstandenen Risse durch schmelzendes Eisen ausgefüllt wurden. Das Eisen lieferte keine WIDMANSTÄTTEN'schen Figuren. (Sil. [3.] **44**. 400—1. 1/11.) NIES.

E. E. Howell, *Beschreibung eines Meteoriten von Mount Joy, Adams County, Pennsylvanien.* Mit zwei Figg. Der abgebildete Meteorit ist der drittgrößte unter den in den Vereinigten Staaten gefundenen, der größte unter denen, deren Fundort östlich vom Mississippi liegt. Er mißt 11 zu 24 zu 33,5 Zoll (275 zu 600 zu 837 mm) und wiegt 487 Pfund (384,5 kg). Gefunden wurde er etwa ein Drittel Meter unter der Erdoberfläche im November 1887, hat aber vermutlich lange in der Erde gelegen, da ihn eine weiche, alle ursprünglichen Unebenheiten ausgleichende Verwitterungsrinde bedeckt. Nach M. BAKER's Unterss. über die magnetischen Eigenschaften verhält sich der Meteorit „wie ein durch den Erdmagnetismus induziertes weiches Eisen", und die bei einer bestimmten Stellung des Eisens vorhandenen Pole verändern ihre Lage bei veränderter Stellung des Meteoriten bald, wenn auch nicht im gleichen Moment. Ob WIDMANSTÄTTEN'sche Figuren durch Anätzung entstehen, ist noch nicht sicher zu entscheiden, da bislang nur sehr kleine Stücke losgetrennt wurden. Eine von L. G. EAKINS ausgeführte Analyse ergab:

Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Summe
93,80	4,81	0,51	0,005	0,19	0,01	99,325.

(Sil. [3.] **44**. 415—16. 1/11.) NIES.

Analytische Chemie.

Alfred H. Allen, *Neutralität.* Um die Endrk. mit *Lackmus* auch bei Abwesenheit von Tageslicht scharf zu erhalten, beobachtet man im Natriumlicht. *Kochenille* reagiert gegen die Carbonate der alkalischen Erden neutral und kann deshalb zur Bestimmung der nichtbleibenden Härte durch Titration mit Säuren benutzt werden; ein Nachteil ist, daß geringe Mengen von Ferri- oder Aluminiumsalzen die Endrk. undeutlich machen. *Phenolphtaleïn* kann sehr gut zur Titrierung schwacher Fettsäuren in alkoholischen Lsgg. benutzt werden; CO_2 reagiert damit als Säure, u. deswegen muß carbonatfreies Alkali angewandt werden; am besten eignet sich Barytwasser. Für die Titerstellung empfiehlt der Vf. *Kaliumtetroxalat*, für dessen Darstellung Oxalsäure in W. gelöst wird. $^1/_4$ der Lsg. wird mit Kaliumcarbonat unter Benutzung von Lackmuspapier als Indikator neutralisiert u. mit dem Rest der Lsg. vermischt. Das Tetroxalat scheidet sich aus, wird abfiltriert, mit etwas k. W. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Phenol u. phenolartige Körper, wie *Morphin*, wirken nur unvollständig als Säure. Die Endrk. tritt auf, ehe so viel Alkali zugesetzt ist, daß das gesamte Morphin in die Verb. $C_{17}H_{19}NO_3.ONa$ übergeführt ist. Zur Titration von

Phenol, Resorcin u. Chloral eignet sich POIRRIER's *Blau* CLB am besten, gegen welches Phenol u. Chloral als einbasische, Resorcin als zweibasische Säure reagiert. Morphin kann auch mit POIRRIER's Blau nicht gut titriert werden. Organische Basen, wie Anilin, Pyridin, Strychnin, Chinin und Aconitin, sind gegen POIRRIER's Blau und Phenolphtaleïn neutral, ihre Salze mit Säuren können deshalb mit Ätzkali u. Phenolphtaleïn titriert werden, gleich als wenn die Säuren im freien Zustande zugegen wären

Für schwache Basen eignet sich am besten das *Helianthin (Methylorange)*, das Natriumsalz der Sulfosäure von Dimethylamidobenzol, dessen Lgg. gelb sind, während die Lgg. der freien Säure rot sind. Die Säure ist ziemlich stark, und schwache Säuren, wie CO_2, Borsäure, Blausäure, zersetzen ihre Salze nicht. Das in den Superphosphaten enthaltene Calciumphosphat, $CaH_4P_2O_8$, reagiert gegen Methylorange neutral, und es kann deshalb die überschüssige Säure der Superphosphate mit Methylorange als Indikator titriert werden. Die Alkalisalze von Borsäure, CO_2, H_2S und arseniger Säure können mit Methylorange titriert werden, als wenn nur die Alkalien zugegen wären. Alle Alkaloide und organischen Basen, mit Ausnahme von Harnstoff, Caffeïn, Theobromin und vielleicht von Anilin, können mit Methylorange titriert werden. *Lakmoid* wirkt dem Methylorange sehr ähnlich.

Die thermochemischen Unterss. von BERTHELOT haben ergeben, daſs mit Methylorange solche Säuren titriert werden können, deren Wärmetönung bei Bildung des festen Kaliumsalzes 10,2 cal. übersteigt. Mit Phenolphtaleïn lassen sich die Säuren titrieren, die 6—7 cal. bei der Bildung des festen Kaliumsalzes entwickeln. — Der Vf. reproduziert die Tabelle von THOMSON (**87**. 578) über die Salze verschiedener Säuren, welche gegen Methylorange, Phenolphtaleïn, Lackmus und POIRRIER's Blau neutral reagieren. Die folgenden organischen Basen geben mit Mineralsäuren Salze, die wie folgt reagieren:

	Formel.	Methylorange.	Phenolphtaleïn.	Lackmus
Methylamin	CH_5N	Alkalisch	—	Alkalisch
Trimethylamin	C_3H_9N	„	—	„
Anilin	C_6H_7N	„	Neutral	Neutral
Pyridin	C_5H_5N	„	Neutral	Alkalisch
Chinolin	$C_{11}H_{12}N_2O$	„	—	—
Antipyrin	$C_{11}H_{12}N_2O$	„	Neutral	Neutral
Coniin	$C_{10}H_{14}N_2$	„	Alkalisch	Alkalisch
Nikotin	$C_{35}H_{42}NO_{12}$	„	„	„
Akonitin	$C_{17}H_{23}NO_3$	„	Neutral	„
Atropin	$C_{17}H_{21}NO_4$	„	Schwachsauer	„
Cocaïn	$C_{17}H_{19}NO_3$	„	Alkalisch	„
Morphin	$C_{17}H_{21}NO_3$	„	Neutral	„
Codeïn	$C_{21}H_{27}NO_3$	„	„	„
Strychnin	$C_{21}H_{22}N_2O_2$	„	„	„
Brucin	$C_{23}H_{26}N_2O_4$	„	„	„
Chinabasen	$C_{23}H_{26}N_2O_4$	„	„	„
Caffeïn	—	„	„	„
Harnstoff	$C_8H_{10}N_4O_2$	„	„	Neutral
	CH_4N_2O	Neutral	„	Neutral

Nur Anilin, Caffeïn und Harnstoff können mit Methylorange nicht genau titriert werden. Bei den übrigen Alkaloiden ist eine solche Titration möglich. Um z. B. ein Gemisch von Chinaalkaloiden zu analysieren, fällt man das *Cinchonidin* aus einer neutralen Lg. durch Seignettesalz, filtriert, wäscht den Nd. mit einer gesättigten Lg. von Seignettesalz, l. in h. W., fügt Phenolphtaleïn hinzu und titriert mit $^1/_{20}$ Normalalkali. Das Seignettesalz reagiert neutral, das Cinchonidintartrat reagiert so, als wenn die Weinsäure desselben frei wäre, so daſs 1 ccm $^1/_{20}$ Normalalkali 0,017 g

Cinchonidin entspricht. Das *Chinidin* wird als jodwasserstoffsaures Salz gefällt und mit Jodkaliumlsg. gewaschen. Man titriert den Nd. mit Phenolphtaleïn u. $^1/_{20}$ Normalalkali; 1 ccm der Lsg. entspricht 0,0162 g des Chinidins im Nd., abgesehen von der Korrektion für das in der Lsg. und den Waschwässern enthaltene Chinidin. (Vortrag, gehalten in der Chemist's Assistants Association; Anl. **17**. 186—92. 215—19. Novbr.) BODLÄNDER.

G. A. Le Roy, *Eine Pipette und Bürette für industrielle Maſsbestimmungen.* In der Industrie müssen maſsanalytische Bestimmungen sehr rasch und manchmal von nicht ganz geübten Händen vorgenommen werden. Aus beiden Gründen hat Vf. eine Pipette und eine Bürette konstruiert, bei denen sich die zur Analyse gebrauchte Fl. von selbst u. gewissermaſsen automatisch auf den Nullpunkt einstellt. Die in Fig. 105 (Seite 992) dargestellte Pipette wird folgendermaſsen hergestellt. Eine Vollpipette *a* wird an ihrer Marke *C* abgeschnitten. Man stülpt dann über dieselbe das Trichterrohr *gb* hinweg u. verkittet beide Teile bei *g*. In das Trichterrohr macht man bei *d* eine Öffnung u. verschlieſst dasselbe bei *e* mit Kautschukrohr u. Quetschhahn. Will man die Pipette füllen, so saugt man bei *e* unter Verschluſs von *d* mit dem Finger. Sobald die Fl. bei *l* etwas ausläuft, ist die Füllung vollendet. Man läſst ausflieſsen und beseitigt die nach *g* übergelaufene Fl. zeitweilig durch Neigen des Instrumentes, wobei dieselbe bei *d* ausläuft. Die auf einem ganz ähnlichen Prinzip beruhende Bürette, Fig. 106 (Seite 992) ist ohne weitere Erklärung verständlich. Die Titerfl. läuft durch das mit Quetschhahn verschlieſsbare Heberrohr aus dem hochstehenden Standgefäſse in die Bürette *a* ein. Sobald der bei *l* liegende Nullpunkt erreicht ist, flieſst der etwaige Überschuſs in das weite, die Teilung tragende Umhüllungsrohr *g* und dann aus diesem durch *t* ab. Msc. [4.] **6**. 719—22. Oktober.) SACHSSE.

Stanislaus Krawczynski, *Titrierapparat mit automatischer Einstellung des Nullpunktes.* Der vom Vf. konstruierte, in Fig. 107 (Seite 992) abgebildete Apparat ist ohne weitere Beschreibung verständlich. Wenn man an dem Gummibeutel *C* drückt und gleichzeitig *B* durch Fingerdruck schlieſst, muſs die Fl. aus der WOULFF'schen Flasche durch das bis auf den Boden derselben reichende Rohr *b* aufsteigen und dann oben aus *b* in das äuſsere Rohr überflieſsen. Sobald dessen Nullpunkt *A* überschritten ist, öffnet man *B*, wonach sich die Fl. von selbst auf den Nullpunkt einstellt. Zum Ablassen der Titerflüssigkeit dient das Rohr *d*, das auch durch ein Rohr mit Glashahn ersetzt werden kann. (B. **25**. 3010. 24/10.) SACHSSE.

Rob. Henriques, *Notiz zur Volhard'schen Rhodan-Titriermethode.* Bei dieser Methode läſst man bekanntlich $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonlsg. in die schwach mit HNO_3 angesäuerte überschüssige $^1/_{10}$ Normal-$AgNO_3$-Lsg. tropfen und berechnet aus dem Zurückverbrauch an ersterer das Halogen. Vf. zeigt an einigen Beispielen, daſs die Rk. nicht umkehrbar ist, daſs man also nicht $^1/_{10}$ Normal-$AgNO_3$-Lsg. in eine schwach mit HNO_3 angesäuerte $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonlsg. einflieſsen lassen darf, da die Rhodanlsg. schon in schwach salpetersaurer Lsg. augenblicklich, mehr noch beim längeren Stehen zers. wird. Diese Umkehrung der Rk. wird aber thatsächlich bei der titrimetr. Cu-Bestimmung mit Rhodanlsg. ausgeführt. Man fällt die mit SO_2 reduzierte Cu-Lsg. mit überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Rhodanlsg., filtriert das Cu-Rhodanür ab, bringt das Filtrat auf ein bestimmtes Vol. und titriert einen aliquoten, mit HNO_3 angesäuerten Teil der Lsg. mit $AgNO_3$-Lsg. Die erhaltenen Werte fallen infolge der Zers. der Rhodanlsg. zu hoch aus. Exakte Resultate erhält man dagegen, wenn man einen aliquoten Teil des Filtrats vom Cu-Rhodanür mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$ Normal-$AgNO_3$-Lsg. versetzt, mit HNO_3 schwach ansäuert u. mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanlsg. zurücktitriert. (ChZ. **16**. 1597—98. Berlin. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

A. L. Winton jun., *Über die Gunning-Kjeldahl'sche Methode und eine in Gegenwart von Nitraten anwendbare Modifikation.* Die von Gunning (**89**. I. 389) vor-

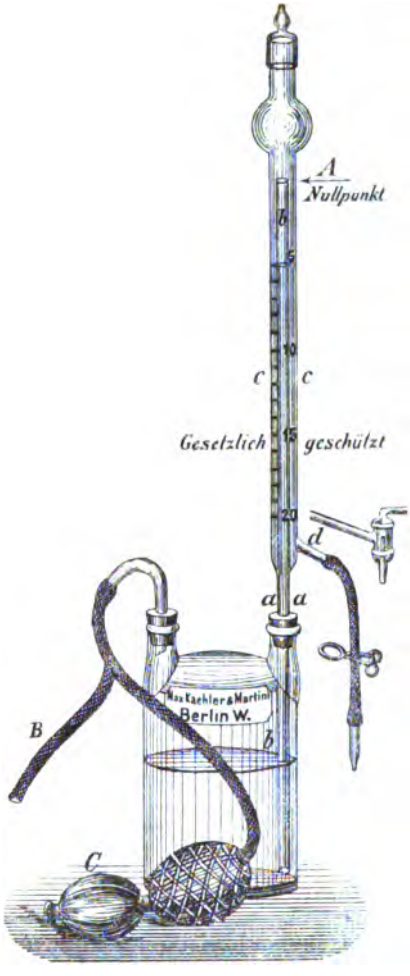


Fig. 107.

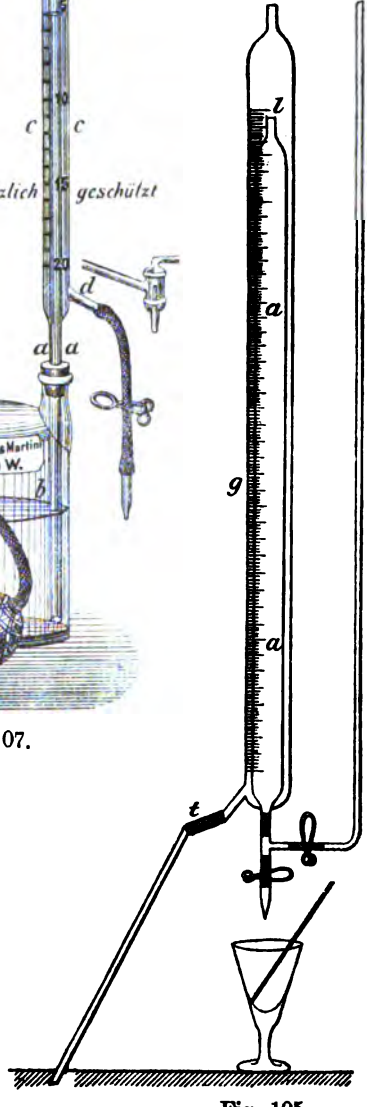
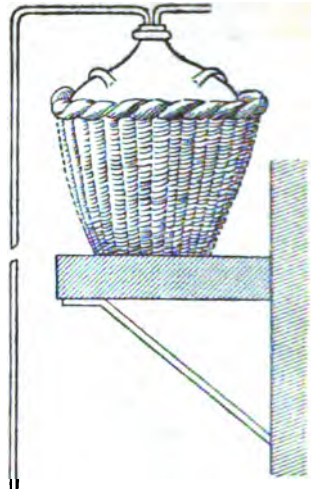


Fig. 105.



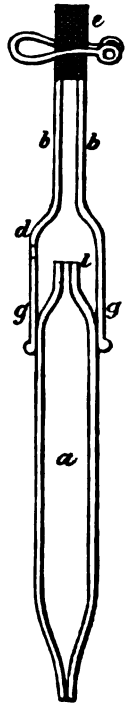


Fig. 106.

geschlagene Abänderung der KJELDAHL'schen Methode, wobei an Stelle von Quecksilber, Permanganat und Schwefelkalium nur Kaliumsulfat zur H_2SO_4 zugesetzt wird, giebt bei Abwesenheit von Nitraten sehr gute Resultate. Das Schäumen der Masse ist ohne Schaden, wenn man zum Erhitzen einen Kolben von 500 ccm Inhalt anwendet. Da das Gemisch von H_2SO_4 und Kaliumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur halbfest ist und vor dem Gebrauch erst geschmolzen werden müfste, thut man am besten, 18 g grob gepulvertes Kaliumsulfat und 20 ccm H_2SO_4 getrennt in den Kolben zu geben, der die Substanz enthält, und vor der Erwärmung zu schütteln. Nach beendeter Zerstörung der organischen Substanz, welche, weil das Gemisch bei höherer Temperatur siedet als die H_2SO_4, schneller vor sich geht, als bei dem KJELDAHL'schen Verfahren, fügt man, noch ehe die M. ganz erkaltet und dadurch fest geworden ist, etwas W. hinzu, weil die erstarrte M. sich nur schwierig in der Kalilauge löst. Die Methode gab bei der Bestimmung des Stickstoffs in verschiedenen Düngemitteln und Futterstoffen Resultate, die mit denen nach der gewöhnlichen KJELDAHL'schen Methode gut übereinstimmen.

In Ggw. von Nitraten ist das Gemisch von H_2SO_4 und K_2SO_4 nicht anwendbar, weil die zur Reduktion der Nitrate zugesetzte Salicylsäure nicht wirksam ist, da die M. nur bei hoher Temperatur reagiert und deshalb sich vorher Stickoxyde verflüchtigen können. Es ist deshalb zweckmäfsig, erst die Substanz (0,5—1,0 g) mit 80 ccm eines Gemisches aus 300 ccm H_2SO_4 und 20 g Salicylsäure zwei Stunden unter häufigem Schütteln zu digerieren, dann allmählich zu erwärmen, bis nach einige Minuten langem Kochen keine weifsen Dämpfe mehr entweichen. Erst dann giebt man 10—12 g Kaliumsulfat hinzu und kocht, bis die Lsg. farblos geworden ist. Die Methode gab bei kleineren Nitraten und bei Nitrat enthaltenden oder davon freien Düngemischungen Stickstoffgehalte, die von den nach der SCOVELL-JODLBAUER'schen Methode erhaltenen fast gar nicht abweichen. (Connecticut Agricultural Experiment Station. New-Haven, Conn. Bull. Nr. 112. ChN. **66**. 227—28. 4/11.) BODLÄNDER.

W. Pearson Skertchly, *Einige Bemerkungen über W. F. K. Stock's Stickstoffmethode.* Die von STOCK (**92**. II. 182. 547) empfohlene Methode beruht darauf, dafs die stickstoffhaltige Substanz mit konz. H_2SO_4 und MnO_2 erhitzt und das entstandene NH_3 wie gewöhnlich nach der Destillation maſsanalytisch bestimmt wird. Einige nach dieser und der KJELDAHL'schen Methode ausgeführte Bestimmungen gaben gute Übereinstimmung bei Ammonsulfat, Hundezwieback, Kaffee und Gelatine. Dagegen wurden bei der Untersuchung von stickstoffreicheren Substanzen, wie Leimkuchen, Hufen und Horn, Fischkuchen, Blut und Düngemitteln, nach der Methode von STOCK Zahlen erhalten, die um 9,3—17,28% des Gesamtstickstoffs hinter dem nach der KJELDAHL'schen Methode erhaltenen zurückblieben. Die Verluste sind dem Stickstoffgehalt also nicht proportional. Welches die Ursache der Verluste sei, konnte der Vf. bisher nicht feststellen. Es ist möglich, dafs eine allmähliche Zufügung des MnO_2 günstigere Ergebnisse liefert, als plötzliche Einführung einer gröfseren Menge desselben. Die Oxydation der organischen Substanz verläuft nicht so schnell, wie STOCK angiebt. (Anl. **17**. 209—15. [5/10.*].) BODLÄNDER.

Adolf F. Jolles, *Über die Phosphorbestimmung in Thomasschlacke.* (ZA. **31**. 516—19. — C. **92**. II. 630.) HEFELMANN.

Vizern, *Untersuchung der Alkalidicarbonate.* Die Methode der Vf., neutrales Carbonat in Dicarbonat zu bestimmen, besteht darin, dafs er das Dicarbonat durch überschüssiges kaustisches Alkali in neutrales Carbonat überführt. Die Alkalinität des nun gebildeten neutr. Carbonats mufs bei reinem Dicarbonat das Doppelte des ursprünglichen betragen, eine Differenz zeigt das schon als neutr. Carbonat vorhanden gewesene Alkali an. Zur Ausführung bestimme man in 3,1 g des Untersuchungsobjekts zunächst das Gesamtalkali mit Helianthin als Indikator, dann löse

[illegible] in W., füge 15 ccm einer 20%gen alkoholischen Natronlsg. hinzu und [illegible] auf [illegible] ccm. In 50 ccm davon bestimme man das Gesamtalkali (mit [illegible]), die anderen 50 ccm gieſse man in 20 ccm einer 25%gen $BaCl_2$-Lsg. und [illegible] mit Hilfe von Phenolphthalein und Schwefels. das kaustische Alkali. Die [illegible] nach Behandlung mit alkoh. Natron- [illegible] **26**. 385—86.) MUHLERT.

[illegible] *Titration zu bestimmen.* Thallium- [illegible] saurer Lsg. durch Br-Wasser in Thalliumoxyd- [illegible] der Rk. zeigt sich durch Gelbwerden der Lsg. [illegible] Tl. — Ausführung: Man bereitet sich [illegible] aus einer Bürette, deren Spitze in die saure [illegible] bis die Lsg. unverkennbar gelb gefärbt ist. Zur [illegible] Menge Br, welche eine der Tl-Lsg. volumen- [illegible] gelb färbt. Diese Menge ist sehr gering. Der [illegible] Füllung der Bürette mit KJ u. $Na_2S_2O_3$ neu be- [illegible] Bürette sind nur die ersten 30—35 ccm zu benutzen. [illegible] Univ. HEFELMANN.

[illegible] *Füllung der Thonerde bei Gegenwart von Lithiumsalzen.* [illegible] der Analyse Li-haltiger Al_2O_3-Silikate Al_2O_3 mit NH_3, und [illegible] aus schwefelsaurer Lsg. frei von Li zu erhalten. Vff. ver- [illegible] genannte Trennung mittels NH_4-Acetats zu bewirken. [illegible] NH_4-Acetat versetzte Lsg. von Ammoniakalaun und Li_2SO_4 [illegible] Dampfbade erhitzt, wobei durch etwas NH_3 die schwach [illegible] Die bas. essigsaure Thonerde wurde auf dem Saugfilter [illegible] NH_4-Acetat haltigem W. ausgewaschen, bis spektroskopisch im Filtrat [illegible] war. Man saugt übrigens vorteilhaft erst dann, wenn [illegible] ist. — Die Trennung gelingt aus salzsaurer, wie aus [illegible] auch bei Ggw. von Alkalien u. alk. Erden. — Resultate: genau. [illegible] Univ.) HEFELMANN.

[illegible] *Milchwertmesser, seine Handhabung und Brauch-* [illegible] Durch vergleichende Verss. mit der SOXHLET'schen aräo- [illegible] wurde festgestellt, daſs der Milchwertmesser (**92**. II. 187. 429) [illegible] Resultate giebt, wogegen derselbe bei Magermilch [illegible] Bei stark entrahmter Zentrifugenmilch mit 0,2% Fett ist es [illegible] die Fettschicht abzulesen, bei 0,3—0,4% Fett erhält man bald [illegible] Differenzen, und erst bei höherem Fettgehalt tritt Überein- [illegible] SOXHLET's Verf. ein. Den Anforderungen der Praxis genügt der [illegible] gut, als alle bisher bekannten Schnellbestimmungsverff. Vor [illegible] besitzt er den Vorzug gröſserer Genauigkeit. (MolkZ. 1892. [illegible]) PROSKAUER.

[illegible] *Analyse von Gemischen von Ammoniak und Methylaminen.* Das [illegible] auf der Thatsache, daſs die Methylamine mit Mg-Phosphat keine [illegible] geben, wobei die zur gänzlichen Abscheidung des unl. Ammo- [illegible] nötige Alkalinität der Fl. durch die zu reinigenden Methyl- [illegible] hervorgebracht wird. Man destilliert die unreinen Methylamine mit [illegible] und fängt das Destillat in reinem W. auf. Diese Lsg. digeriert [illegible] frisch gefälltem, nicht getrocknetem Mg-Phosphat, als nötig ist, um [illegible] als gewöhnliches Ammoniak berechnet, in Ammoniak-Magnesiaphosphat [illegible] Nach 24 Stunden ist die Fällung vollständig, während die Fl. durch [illegible] alkal. bleibt. Nur wenn die Fl. an Methylamin sehr arm ist, kann die

ammoniakfreie Methylamine. Um die Mengen von Ammoniak und Methylen in einem Gemische zu bestimmen, verfährt man folgendermafsen: Man bent die ganze Alkalinität der flüchtigen Basen und drückt sie als Ammoniak Zu einem bestimmten Teile der Fl. setzt man so viel Natronphosphat und nesiasulfat, als nötig ist, um alles Ammoniak, als gewöhnliches Ammoniak ammen, zu fällen. Das Na-Phosphat mufs in geringem Überschusse sein. Man nt dann die Fl. mit einer konz. Lsg. von Methylaminen des Handels alkal., die vorher in der angegebenen Weise von Ammoniak befreit hat. Nach 12 Stunden ert man die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und wäscht sie mit reinem W., l. sie dann in verd. Schwefelsäure, destilliert die Fl. mit Natronlauge und ert. Nach Abzug der so erhaltenen Alkalinität von der anfänglich bestimmten ganzen Fl. erhält man die Alkalinität der Methylamine, ausgedrückt als Ammoniak. führt dann eine bestimmte Menge der gereinigten Methylamine in Chloroplatinate und entfernt durch wiederholtes Auswaschen mit absolutem A. das Trimethylchloroplatinat. Das Gewicht der unl. Chloroplatinate und des aus ihnen durch hen gewonnenen Platins giebt zwei Gleichungen, aus denen man das Mono- und ethylamin berechnen kann. Aus der totalen Alkalinität der Methylamine und vorher gefundenen Werten berechnet man die Menge des Trimethylamins. **115**. 561—62. [17/10.*].) SACHSSE.

A. Stutzer, *Zur Analyse der in den Handelspeptonen vorhandenen stickstoffigen Bestandteile.* Der Wert der Handelspeptone ist wesentlich von ihrem Ge- an Albumose und an Pepton abhängig. Albumose ist das vorzugsweise durch einverdauung entstehende Eiweifshydrat; Pepton dagegen bildet sich in gröfster nge durch die Einw. des Fermentes der Bauchspeicheldrüse auf Eiweifs und ist leicht als ein Albumosehydrat zu bezeichnen. Die Darst. der Handelspeptone chieht meist unter Anwendung von Magenschleimhäuten oder Pankreasdrüsen, ener mit Benutzung von Carica Papaya oder anderen Pflanzenextrakten. Oft wird h das entleimte Fleisch unter Druck lediglich mit verd. HCl behandelt. Stets die Darst. so zu leiten, dafs möglichst viel Albumose und Pepton entstehen, und ss. unter Bildung von Leucin, Tyrosin u. a. wertlosen Prodd. vermieden werden; ner soll sich wenig von dem leimgebenden Gewebe lösen, da Leim u. Leimpepton sichtlich des Nährwertes hinter Albumose und Pepton zurückstehen. Vf. hat, um e Kontrolle der Handelspeptone zu ermöglichen, nach folgenden drei Richtungen Unterss. angestellt: 1. Prüfung der Eigenschaften der sogen. Fleischbasen u. ihr rhalten gegen Fällungsmittel. — 2. Kritische Prüfung des Verhaltens der von OBERMAYER zur Trennung der Peptone von Albuminaten empfohlenen Trichlorigsäure. — 3. Ausarbeitung eines einfachen Verfs. zur Trennung des Leims und Leimpeptons, sowie überhaupt der minderwertigen Substanzen von den N-haltigen ertbestandteilen. — 1. *Verhalten der Fleischbasen gegen Wasser und einige Fällungsttel.* In W. sind ll.: Kreatin, Kreatinin, Taurin, Leucin, Tyrosin, Harnstoff. Swl. W. sind: Xanthin und Hypoxanthin. In 95%ig. A. sind swl. Kreatin, Kreatinin, thin, Hypoxanthin, Taurin, Leucin und Tyrosin. Im Fleischextrakt ist Kreatin Hauptbestandteil, in den Handelspeptonen kommen eventuell auch Leucin und sin in gröfseren Mengen vor.

Die empfohlene Wägung der mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällten Ndd. empfiehlt Vf. nicht, fern zieht die N-Bestimmung unter Anwendung des Faktors 6,25 zur Berechnung Eiweifsstoffe etc. vor. — *Gang der Analyse.* 1. *Gesamt-N, unveränderte Eiweifs-*. Man l. von trockenen Substanzen 5 g, von Extrakten 8—10 g, von flüssigen stanzen 20—50 g unter Erwärmen in 200 ccm W., klärt die Fl. mit ein paar pfen Essigsäure, erhitzt zum Sd., filtriert und bringt das Filtrat auf 500 ccm.

Verhalten gegen Reagenzien:

	Trichloressigsäure	KJ-$HgCl_2$	HgO	$(NH_4)_2SO_4$	Phosphorwolframsäure	$Cu(OH)_2$
Kreatin, Kreatinin . Xanthin, Hypoxanthim	nicht gefällt		nicht gefällt	nicht gefällt	weifs. Nd., ll. im Überschufs d. Reagens weifs. Nd., unl. im Übersch.	nicht gefällt
Taurin, Harnstoff . Leucin, Tyrosin . .					nicht gefällt	
Leim	wird gröfstenteils gefällt		teilweise gefällt	gröfstenteils gef.	gefällt	gefällt
Albumose	wird gröfstenteils gefällt		desgl.	desgl.	gefällt	gefällt
Pepton	nicht gefällt		desgl.	nicht gefällt	gefällt	sehr geringe Mengen gefällt
Leimpepton	teilweise gefällt		desgl.	desgl.	gefällt	desgl.

Filter u. Nd. werden nach KJELDAHL behandelt, ebenso ein Teil des Filtrates. Beide Bestimmungen zusammen ergeben den gesamten N. Gutes Pepton ist frei von unl. Eiweifs. — 2. *Alkoholbehandlung.*. Mengen wie bei 1. werden mit 250 ccm absol. A. übergossen, die M. einige Minuten umgerührt, nach 10—12 Stdn. abfiltriert. Die ursprüngliche Substanz bringt man unter Zusatz oder Abdampfen von W. auf 25 ccm. — Man destilliert den A. vollständig ab, l. den Rückstand mit W. u. bestimmt im Unl. N. Die klare wss. Lsg. wird mit W. auf 500 ccm verd., in 100 ccm wird der gesamte N ermittelt, in weiteren 100 ccm fällt man mittels gelben aufgeschlämmten HgO die Zersetzungsprodukte von Albumose, Pepton und Leimpepton und ermittelt deren Menge aus dem N-Gehalt. — Der Rückstand von der Alkoholfällung wird in das Becherglas gespritzt, die wss. Lösung erhitzt und durch ein N-freies Filter gegossen.

Das Unl. wird nach KJELDAHL behandelt und als Albumose berechnet. Das Filtrat verd. man auf 500 ccm und benutzt davon 50 ccm zur Bestimmung des gesamten N, 50 ccm zur Bestimmung von Albumose, Leim und Pepton und 100 ccm zur Peptonbestimmung; den Rest zur qualitativen Prüfung auf wirkliches Pepton. — *Albumose, Pepton, Leim.* 50 ccm der Lsg. versetzt man mit 1 : 3 verd. k. H_2SO_4 u. genügenden Mengen Phosphorwolframsäure. Im Nd. wird N bestimmt. — *Pepton.* Man verdampft 100 ccm Lsg. bis auf 8—10 ccm, fügt nach dem Erkalten 100 ccm konz. k. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. hinzu, rührt gut, sammelt den Nd. auf dem Filter, wäscht mit derselben $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. aus. Nd. und anhängendes $(NH_4)_2SO_4$ werden in 500 ccm W. gel. u. gesamter N u. SO_3 ermittelt. Aus SO_3 berechnet man $(NH_4)_2SO_4$, bringt den N des letzteren vom gesamten N in Abzug u. berechnet aus der Differenz Pepton. Es ist unerläfslich, das Verhältnis von N zu SO_3 zu kennen, da das $(NH_4)_2SO_4$ des Handels oft nicht neutral ist. — *Leim.* Abscheidung des Leims durch Fällungsmittel aus Handelspeptonen versagte, brauchbare Resultate lieferte die viskosimetrische Bestimmung unter Vergleich mit einer Lsg. von leimfreiem Pepton, der weifse reine Gelatine zu 0,5%, 0,75% : 1,00% und 1,5% zugesetzt wurde. Setzte man die Viskosität einer 10%ig. Serumpeptonlsg. = 100, so wurde durch Zugabe von 0,25% Gelatine die Viskosität gefunden zu: 130 bei 0—1°, 114 bei 15° und 106 bei 20°.

Gelatinegehalt:	0,5%	0,75%	1,00%	1,50%
Viskosität bei 20°	106	106	109	126

Aus dem viskosimetrisch bestimmten Leimgehalt berechnet man N durch Division mit 6,25. — In den in A.unl. Anteilen des Handelspeptones wird nach obigen Verff. der in Form von Albumose, Pepton und Leim vorhandene N ermittelt. Addiert man diese N-Mengen und zieht sie vom gesamten N des in A. unl. Anteils ab, so ergiebt die Differenz den N-Gehalt der in A. unl. sogen. Basen. Will man aus diesem N-Gehalt die Basen selbst berechnen, so wäre, da Kreatin mit 32,8% N vorherrscht bei Fleischpepton der Faktor 3,12 anzuwenden. Für die in A. l. Fleischbasen, vorzugsweise Leucin (mit 10,7% N) und Tyrosin (mit 7,73% N) ist dieser Faktor nicht verwendbar. — Der Faktor 3,12 ist auch für die neuerdings aus Serum, Eiweiſs etc. hergestellten Peptone nicht angängig, und Vf. schlägt deshalb folgende Berechnungsart der Analysen vor:

Man bestimmt die organische Trockensubstanz des Präparats bei 96—99°. Die N-Mengen für Albumose, Leim und Pepton, sowie den N des in A. l. Leimpeptons, bezw. der durch HgO oder durch Phosphorwolframsäure fällbaren N-Verbb. der alkoh. Lsg. multipliziert man mit 6,25, addiert die erhaltenen Werte und bezeichnet das an der Gesamtsumme der organischen Trockensubstanz fehlende als „sonstige Extraktivstoffe" unter gleichzeitiger Angabe des N-Gehaltes derselben. Es ist wünschenswert, anzugeben, wieviel vom N der sonstigen Extraktivstoffe im benutzten A. l. sind, da bei zu weit gehender Zers. bei der Darst. der Handelspeptone diese Menge steigt.

Beispiel: Fleischpepton.

Organische Trockensubstanz	Salze	Wasser
19,01% mit 3,09% N	2,54%	78,45%

Zus. der organischen Trockensubstanz:

10,58%	Albumose mit	1,69% N
1,37%	Pepton mit	0,22% N
1,93%	in A. l. peptonisierte Stoffe mit . . .	0,31% N
0,75%	Leim mit	0,11% N
4,35%	sonstige Extraktivstoffe mit	0,76% N (0,58% l. in A.)

(ZA. **31**. 501—15. Bonn.) HEFELMANN.

J. Baumann, *Invertzuckerbestimmung mittels Fehling'scher Lösung.* Zur Bestimmung geringer Mengen Invertzucker neben Rohrzucker mit FEHLING'scher Lsg. existiert bis jetzt nur die bekannte HERZFELD'sche Tabelle, welche die Anwendung von 10 g zuckerhaltiger Substanz erfordert, oder richtiger die Anwesenheit von 10 g Saccharose. Man kommt jedoch häufig in die Lage, weniger als 10 g Substanz verwenden zu müssen. Für gewisse Melassen, die durch Ausscheidung grüner Kupferniederschläge die Analyse nach der üblichen Methode unmöglich machen, ist in Ermangelung einer zweiten Tabelle für 5 g Substanz die Handelsvorschrift vereinbart, nur 5 g zur Analyse zu verwenden, das erhaltene Cu mit 2 zu multiplizieren und darauf die HERZFELD'sche Tabelle zu benützen, obwohl diese Berechnungsart nicht unbedenklich erscheint. Vf. hat sich daher veranlaſst gesehen, eine Tabelle zur Bestimmung des Invertzuckers bei Anwendung von 5 g Substanz aufzustellen. Zur Ermittelung der Grundwerte für die Tabelle wurde genau nach der HERZFELD'schen Vorschrift gearbeitet mit dem einzigen Unterschiede, daſs statt 10 g Saccharose nur 5 g angewendet wurden. Zur Elimination der Versuchsfehler wurde aus den Mitteln der Verss. nach dem System der kleinsten Quadrate die folgende Gleichung berechnet, in der x die gefundenen Mengen Cu u. y die diesen entsprechenden Prozente Invertzucker bezeichnet:

$$y = - 0{,}3164 + 0{,}010\,054\ x + 0{,}000\,003\,021\ x^2.$$

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Aus dieser Gleichung wurde die nachstehende Tabelle berechnet, welche den der gefundenen Cu-Menge entsprechenden Prozentgehalt an Invertzucker ergiebt:

Cu mg.	Invertzucker. Prozente.	Cu mg.	Invertzucker. Prozente.	Cu mg.	Inverzucker. Prozente.	Cu mg.	Invertzucker. Prozente.
35	0,04	110	0,83	185	1,65	260	2,50
40	0,09	115	0,88	190	1,70	265	2,56
45	0,14	120	0,93	195	1,76	270	2,62
50	0,19	125	0,99	200	1,82	275	2,68
55	0,25	130	1,04	205	1,87	280	2,74
60	0,30	135	1,10	210	1,93	285	2,79
65	0,35	140	1,15	215	1,98	290	2,85
70	0,40	145	1,21	220	2,04	295	2,91
75	0,45	150	1,26	225	2,10	300	2,97
80	0,51	155	1,31	230	2,16	305	3,03
85	0,56	160	1,37	235	2,21	310	3,09
90	0,61	165	1,42	240	2,27	315	3,15
95	0,66	170	1,48	245	2,33	320	3,21
100	0,72	175	1,54	250	2,39	—	—
105	0,77	180	1,59	255	2,44	—	—

(ZRüb. 1892. 824—26. Oktober.) SACHSSE.

Kratter, *Über den Wert des Hämatoporphyrinspektrums für den forensischen Blutnachweis.* Der Hitze oder der Fäulnis ausgesetztes Blut giebt das Spektrum des Hämatoporphyrins, $C_{32}H_{34}N_4O_5$, 2 Absorptionsstreifen, einen schmalen u. schwächeren dicht bei D., u. einen breiteren dunkeler zwischen Linien D. u. E., sobald man das Blut mit konz. H_2SO_4 behandelt. Man kann die Erhitzung mit der Säure auf 190, 200 u. 210° steigern. Die Schwefelsäure nimmt bei Anwendung kleiner Mengen Blut, die scharf durch die Probe nachweisbar sind, eine mit freiem Auge kaum erkennbare violette Färbung an. Blutkrümelchen, die Vf. anwandte, wurden dabei nicht aufgelöst, sondern aus ihnen war nur der Farbstoff extrahiert. Die Stückchen waren gequollen. Übergießt man ein Gemenge von Blutkrümelchen und Substanzen, wie Harz, Kohlenstückchen, mit konz. H_2SO_4 und läßt diese eine Zeit lang einwirken, so kann man an der Farbenveränderung mit freiem Auge erkennen, was im Gemenge Blut ist. Isoliert man dann mittels eines Glasstabes ein solches granatfarben gewordenes Stückchen, zerquetscht es zwischen zwei Objektträgern und bringt es vor den Spalt eines Spektralapparates, so erhält man das Hämatoporphyrinspektrum. Man kann so etwa mohnsamengroße Blutstückchen als solche erkennen. Auch wenn die vorgängige Einw. der Hitze auf das Blut 24 Stunden gedauert hat, gelingt der Nachweis sicher, desgl. wenn das Blut verkohlt war, oder wenn mit Blut verunreinigte Zeuglappen ein Jahr lang der Sonnenbestrahlung ausgesetzt gewesen sind. Unbrauchbar ist das Verf. für die Unters. von flüssigem oder halbflüssigem und frischem, nicht eingetrocknetem Blute. Ungünstig wirkt ferner die Ggw. von schon durch kalte, H_2SO_4 leicht verkohlbaren organischen Substanzen, sowie von Kohle oder in H_2SO_4 leicht färbenden Stoffen. Man verfährt bei der Probe wie folgt:

Der auf Blut zu prüfende Gegenstand wird sorgfältig zu isolieren gesucht, die isolierte Substanz mit 1—5 ccm reiner konz. H_2SO_4 (1,845) in eine platte Eprouvette aus farblosem Glase gebracht, geschüttelt und stehen gelassen. Das Schütteln und Beobachten der Färbung wiederholt man von 5—10 Min.; die Säure darf sofort oder in den erten Minuten keine braune Färbung annehmen, sonst sind störende Substanzen zugegen. Man bringt dann nach Entfernung der gefärbten Säure frische konz. H_2SO_4 hinzu, was so oft wiederholt wird, bis die störende Substanz entfernt

ist. Handelt es sich thatsächlich um Blut, so quillt das Objekt im Laufe einer halben bis 1 Stunde auf, wird durchsichtig und schön rot-violett. Man spektroskopiert dann. Ist aber wegen zu geringen Materials nicht genug Farbstoff in die Säure übergegangen, dann kann man durch Isolierung der makroskopisch erkennbaren, aufgequollenen Blutflecken und Zerquetschung derselben am Objektträger das Spektrum sicher erhalten. In gleicher Weise können Zeuge, die mit so geringen Blutmengen durchtränkt sind, dafs eine Isolierung unmöglich, unmittelbar zwischen Glasplatten oder auf dem Objektträger untersucht werden.

Gieſst man bei genügendem Material die konz. Schwefelsäurelsg. in W., so fällt der gröfste Teil des Hämatoporphyrins als rotbraune Flocken aus. Dasselbe wird auch von HCl oder Alkalien gel., welche Lsgg. vier charakteristische Absorptionsstreifen besitzen. (Vger. 1872. Juli; Cm. **30**. 823—25.) PROSKAUER.

Robert Henriques, *Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaren*. Die Kautschukwaren des Handels stellen kein homogenes Material dar, was sich leicht dadurch erklärt, dafs bei der Fabrikation zumeist die zähe unvulkanische M. mit S und den übrigen Zusatzmitteln einfach zusammengeknetet und dann der Einw. des überhitzten Wasserdampfes ausgesetzt wird. Auf die Herstellung einer guten Durchschnittsprobe ist daher zunächst die gröfste Mühe zu verwenden. Die Aschenbestimmung, auf welche bisher stets grofser Wert gelegt wurde, hält Vf. für überflüssig, weil sie sowohl unzuverlässig, wie auch für den weiteren Gang der Unters. ohne Wert ist. — 1. *Gesamt-S.* Auf eine kleine, tiefe Porzellanschale stülpt man einen Glastrichter mit weitem, kurz abgeschnittenem Hals, beschickt die Schale mit 20 ccm rauchender HNO_3 und trägt nun durch die obere Trichteröffnung nach und nach 2—3 g kleingeschnittene Substanz ein. Bei zu stürmischer Rk. setzt man auf die Trichteröffnung noch einen kleineren Trichter mit engem Hals so ein, dafs der nach unten gerichtete Hals die Fl. nicht berührt. Nach beendeter Zers. erwärmt man vorsichtig auf dem Wasserbade, dunstet bis zur Sirupsdicke ein und wiederholt die Operation noch einige Male mit neuer S. Der stark konz. Lsg. werden nun etwa 4 g einer Mischung aus 3 Tln. KNO_3 u. 4 Tln. Na_2CO_3 zugegeben, auf dem Wasserbade noch einige Zeit weiter erwärmt und dann die M. bei aufgestülptem Trichter vorsichtig geschm. Bei graphithaltigen Kautschuksorten ist andauernd zu schm., um allen C zu verbrennen. Die erkaltete Schm. wird mit verd. HCl behandelt, zur Abscheidung der SiO_2 verdampft. Den Rückstand nimmt man mit verd. HNO_3 auf. Das Unl. kann neben SiO_2 noch $PbSO_4$ u. $BaSO_4$ enthalten. Zur Lsg. des $PbSO_4$ behandelt man das Unl. mit saurer NH_4-Acetatlsg., filtriert ab, giebt das Filtrat zum Hauptfiltrat vom Unl., setzt noch 30 ccm konz. HNO_3 zu u. bringt die Lsg. auf ein bestimmtes Vol. In einem aliquoten Tl. bestimmt man wie üblich SO_3. — Will man nur den Gesamt-S ermitteln, so genügt die Verarbeitung von $^1/_4$—$^1/_2$ g Substanz nach diesem Verf. oder nach CARIUS. — *Vulkanisierungs-S.* Bisher wurde zur Extraktion des Kautschuks samt Vulkanisierungs-S Terpentinöl verwendet, eine Operation, die oft 6—8 Tage in Anspruch nahm und den Übelstand hatte, dafs beim Arbeiten bei Siedehitze das Terpentinöl den S zu H_2S reduzierte. Als Extraktionsmittel zieht Vf. S-freies Petroleum vor, das man durch Schütteln von Petroleum mit NaOH und Rektifizieren erhält. Angewendet wurden nur die zwischen 150 u. 240° sd. Anteile. Ausführung: 5 g aschenarme oder 10—15 g aschenreiche, gut zerkleinerter Substanz werden im tarierten $^1/_4$ l-Kolben mit 150 ccm gereinigten Petroleums übergossen und die M. am Rückflufskühler im Ölbade so lange auf 140—150° erwärmt, bis aller Kautschuk zergangen ist, und sich die unl. Anteile pulverförmig absetzen. Ein blinder Vers. mit Petroleum u. S mufs ergeben, ob H_2S entwickelt wird bei der Vers.-Temperatur. Man läfst die Lsg. bei gelinder Wärme sich klären, filtriert das Unl. unter Auswaschen mit h. Petroleum auf einem tarierten Filter ab und wäscht schliefslich mit PAe. aus. Kolben u. Filter werden sodann bei 110° gewogen u. die

Gewichtszunahme als Unl. berechnet. Im Unl. bestimmt man sodann S. Die Differenz zwischen dem Gesamt-S und dem im Rückstande bestimmten ergiebt die Summe von freiem u. Vulkanisierungs-S. Nicht völlig scharf wird die Bestimmung, wenn oxydierende anorganische Zusätze, wie Mennige, vorhanden sind, die event. den S partiell oxydieren können. Der unl. Anteil ist sehr dazu geeignet, die Formen, in denen die mineralischen Elemente zugesetzt worden sind, erkennen zu lassen, weiterhin dient derselbe zur Bestimmung des organischen Nichtkautschuks. — Weichkautschuke lösen sich in der Regel sehr gut in sd. Petroleum auf Hartgummis dagegen bleiben ungel. — 3. *Kautschuksurrogate.* Als solche kommen jetzt im Handel vor: „Kautschuksurrogat", „Ölsurrogat", „Tastice", „Taktis". Diese sind meistens durch Sd. von fetten Ölen mit S oder mit SCl_2 hergestellt. Dazu gesellen sich noch eingedickte, S-freie, oxydierte Öle. Es sind gelbliche, krümliche, elastische MM., die sich feucht und fettig anfühlen. Zus. zweier Sorten:

	W.	S.	Asche (CaO; Al_2O_3; Fe_2O_3; SiO_2)
I.	1,00%	6,17%	5,51%
II.	0,85%	6,40%	0,80%,

Diese Surrogate liefsen sich quantitativ vom Kautschuk nicht trennen. Extraktion der M. mit CS_2, dem 5% A. zugesetzt worden ist, erwies sich als ungeeignet, da nicht alles Surrogat gel. wird, und andererseits aller freier S und ein Teil des Kautschuks in Lsg. gehen. Die freien Öle werden fast vollständig entzogen, nicht aber die geschwefelten. Letztere erwiesen sich als völlig gesättigte S-Verbb., da sie keine J-Addition ergaben. — Annähernde Trennung der Surrogate vom Kautschuk erreichte Vf. mittels 7—8%ig. alkoh. NaOH-Lsg. Reine Surrogate lösten sich beim Sd. darin vollkommen auf, vulkanisierter Parakautschuk dagegen gab nur 4,37 S u. 0,73% Organisches an das Lösungsmittel ab, während der Rückstand 5,16% Asche aufnahm. Die Asche des extrahierten Kautschuks l. sich gröfstenteils in W., reagiert alk. u. enthält SO_3. Das in den Rückstand gegangene Na_2O war weder durch Essigsäure, noch durch HCl vollständig zu entfernen, so dafs Vf. vermutet, es bilde sich mit einem Tle. des Kautschuks ein unl. Na-Salz. Weitere Verss. lehrten, dafs im Mittel durch obige Behandlung mit alkoh. NaOH von vulkanisiertem Kautschuk 5,05% S u. 3,03% Kautschuk gel. werden. Aus nicht vulkanisiertem Kautschuk l. alkoh. NaOH etwa ebensoviel auf. Auch beim *Hartgummi* liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Der natronlösliche Teil des Hartgummis scheint schwerer extrahierbar zu sein, als in den Weichkautschuken.

Die nachfolgenden Analysen wurden nach dem Natronverfahren ausgeführt:

Zusammensetzung von Kautschuksorten des Handels.

	Para-Kautschuk vulkanis.	Para-Kautschuk unvulkanis.	Hartgummi		Surrogat-Kautschuke	
			A	B	A	B
1. Asche	2,80	0,32	0,01	0,05	1,9	3,0
2. S	9,50	—	31,2	40,12	5,1	4,26
3. Rückstand der Extraktion	95,00	98,04	92,14	90,94	45,8	88,97
4. Asche davon	9,02	1,89	3,87	6,99	5,31	5,87
5. S in 3	4,50	—	22,6	29,43	0,66	2,38
6. S gelöst	5,00	—	8,6	10,69	4,44	1,88
7. S in 4	1,14	—	0,49	1,51	0,29	0,5
8. S als SO_3	2,85	—	1,22	3,78	0,72	1,25
9. Na_2O in 4	3,37	1,57	1,57	3,21	3,12	1,62
10. Wahrer Rückst. d. Extrakt.	91,63	—	90,57	87,73	42,44	87,35
11. Gelöst { S	5,00	3,53	18,6	10,69	4,44	1,88
11. Gelöst { Organisches	3,37		0,83	1,58	52,88	10,77

Unter der Annahme, daſs von der alkoh. NaOH-Lsg. rund 3% Kautschuk extrahiert werden, ergiebt sich folgende Zus. der Kautschuksurrogate:

	A	B
Kautschuk	41,32%	84,43%
Surrogatöl	51,68%	8,31%
S	5,10%	4,26%
Asche	1,90%	3,00%
	100,00%	100,00%

Nach genanntem Verf. ist es nicht möglich, zu bestimmen, ein wie groſser Tl. des S dem Surrogate angehört, und wieviel dem Kautschuk. — Anhangsweise teilt Vf. einige S-Bestimmungen im Hartgummi vor u. nach dem Vulkanisieren während 9 Stunden bei 150° mit:

	Hartgummi A	B
Vor dem Vulkanisieren	33,34% S	42,80% S
Nach dem Vulkanisieren	31,2 % S	39,85% S

Die Analysen bestätigen die bekannte Erfahrung, daſs ein Tl. des S beim Vulkanisieren verloren geht. Schlieſslich stellte Vf. noch Verss. an, Hartgummi vollständig in Lsg. zu bringen. Sd. Petroleum greift Hartgummi nur wenig an, höher sd. Mineralöle wirken kräftiger ein. Sd. Paraffinöl löste z. B. von Hartgummi A 89,6%, vollständige Lsg. führt über 300° h. Paraffin herbei, allerdings unter Zers. des Hartgummis. (ChZ. **16**. 1595—96. 1623—26. 1644—45. Berlin N. Lab. Vfs.) HEFELM.

Technische Chemie.

G. Lunge und **B. Zahorsky**, *Über die Rolle des Chlorcalciums bei der Weldon'schen Braunstein-Regenerierung.* Bei der Regenerierung von Braunstein nach dem Weldonverfahren wirkt ein Überschuſs von $CaCl_2$ in der Lauge günstig ein. Da die Regenerierung dadurch zustande kommt, daſs Manganhydroxydul in Ggw. von Ätzkalk durch den Luftsauerstoff zu Calciummanganit oxydiert wird, lag die Annahme nahe, daſs die stärkere Löslichkeit des Ätzkalks in Chlorcalciumlsgg. den günstigen Einfluſs ausübt. Über die Löslichkeit von Ätzkalk in $CaCl_2$-Lsgg. liegen bisher keine Bestimmungen vor. Die Vff. fanden, daſs 100 ccm $CaCl_2$-Lsg. bei wechselnden Temperaturen und Gehalten an $CaCl_2$ auflösen:

Temperatur	20	40	60	80	100°
Wasser	0,1374	0,1162	0,1026	0,0845	0,0664
5%ige $CaCl_2$-Lsg.	0,1370	0,1160	0,1020	0,0936	0,0906
10%ige $CaCl_2$-Lsg.	0,1661	0,1419	0,1313	0,1328	0,6389
15%ige $CaCl_2$-Lsg.	1,1993	0,1781	0,1706	0,1736	0,1842
20%ige $CaCl_2$-Lsg.	0,1857*	0,2249	0,2204	0,2295	0,2325
25%ige $CaCl_2$-Lsg.	0,1661*	0,3020*	0,2989	0,3261	0,3714
30%ige $CaCl_2$-Lsg.	0,1630*	0,3684*	0,3664	0,4112	0,4922

In den mit * bezeichneten Verss. hatte sich ein Nd. von Calciumoxychlorid gebildet.

Um den Einfluſs des Chlorcalciumgehaltes auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Manganhydroxyduls festzustellen, wurde eine gröſsere Versuchsreihe angestellt, in welcher Luft von etwa einer Atmosphäre Überdruck durch eine Chlorlauge geblasen wurde, die mit Kreide neutralisiert, darauf filtriert und mit Ätzkalk und wechselnden Mengen Chlorcalcium versetzt worden war. Die Menge des entstandenen MnO_2 ausgedrückt in Prozenten des als MnO_2 berechneten Gesamtmangangehaltes wurde in

den einzelnen Vers. von Stunde zu Stunde festgestellt. Es ergab sich, daſs nach 12 Stunden der Gehalt an MnO_2 in den günstigsten Mischungen fast 90% des möglichen MnO_2-Gehaltes betrug. In den ersten 3—4 Stunden des Durchpressens der Luft nahm die Menge des MnO_2 mit zunehmendem $CaCl_2$-Gehalt (1—6 Mol. $CaCl_2$ auf 1 Atom Mangan) ziemlich beträchtlich ab. Im weiteren Verlauf der Verss. nahm bei zunehmendem $CaCl_2$-Lsg. bis zu einem Gehalt von 3 Mol. $CaCl_2$ das MnO_2 sehr rasch, von 3—6 Mol. langsam zu. Ein Zusatz von 3 Mol. $CaCl_2$ auf jedes Atom Mangan ist also das zweckmäſsigste Verhältnis für die Oxydation.

Wenn der Zusatz des Chlorcalciums seine günstige Einw. dem Umstande verdankt, daſs dadurch die Löslichkeit des Ätzkalks vermehrt wird, so muſs auch Ggw. anderer Stoffe, die dasselbe bewirken, die Oxydation des Manganoxyduls beschleunigen. Rohrzucker konnte nicht in Betracht kommen, weil derselbe sofort oxydiert wird. Die Löslichkeit des Ätzkalks wird aber auch durch Ggw. von 5—10% KCl u. NaCl beschleunigt, wie die folgenden Verss. ergaben:

Löslichkeit von CaO in NaCl-Lsgg.

Wasser bei 15° = 0,1284% CaO

Temp.	NaCl 5%	10%	15%	20%	30%	
15°	0,199 g	0,199	0,170	0,156	0,085	g in 100 ccm-Lsg.
35	0,174	0,170	0,142	0,121	0,085	
50	0,132	0,135	0,128	0,107	0,080	
95	0,099	0,099	0,085	0,078	0,067	

Löslichkeit von CaO in KCl-Lsgg.

Temp.	KCl 5%	10%	15%	20%	25%	30%
15°	0,170 g	0,184	0,156	0,149	0,142	0,121 g in 100 ccm-Lsg.
50	0,128	0,142	0,121	0,113	0,106	0,085
100	0,113	0,100	0,100	0,100	0,100	0,059.

In Verss., die mit 10%igen Lsgg. von $CaCl_2$, KCl und NaCl bei 55° angestellt wurden, ergab sich, wiewohl in allen drei Lsgg. gleichviel CaO gelöst war, daſs in den mit $CaCl_2$ beschickten Lsgg. die Oxydation des Manganhydroxyduls weit vollständiger war als in den übrigen. Die erhöhte Löslichkeit des Ätzkalks kann also die günstige Einw. des $CaCl_2$ nicht bewirken; auch würde hiermit nicht die anfängliche Verzögerung der Oxydation mit steigendem $CaCl_2$-Gehalt erklärt werden.

Wie WELDON gefunden hat, übt Ggw. von gelösten Manganoxydulsalzen und auch von Manganoxydul, das sich in W. oder Ätzkalklsg. löst, einen verzögernden Einfluſs auf die Oxydation des Hydroxyduls aus. Andererseits löst sich auch MnO_2 in kalkhaltiger $CaCl_2$-Lsg. zu einer braungelben Fl., und diese Fl. beschleunigt die Oxydation. Bei steigenden $CaCl_2$-Gehalten geht mehr MnO in Lsg., und diese Lsg. verzögert die Oxydation, später geht auch MnO_2 in Lsg. und um so mehr, je mehr $CaCl_2$ vorhanden ist, und die dadurch hervorgerufene Beschleunigung der Oxydation überwiegt die Verzögerung durch das gelöste Oxydul.

Die zuweilen beobachtete Verdickung der Masse, die sogenannte „steife Charge“ bei der Regeneration, kann nicht wie POST annahm, durch die Bildung von Calciumoxychlorid hervorgerufen werden, da Zusatz von $CaCl_2$ die Bildung der steifen Charge verhindert, während es doch die Entstehung von Calciumoxychlorid begünstigt. Im Gegenteil ergab das Filtrat einer steifen Charge einen geringeren Gehalt an CaO als in dem $CaCl_2$ hätte gelöst werden können. Vielleicht verbindet sich eine gewisse Menge von Kalk mit Manganoxydul. Eine steife Charge wurde auch einmal aus einem fast chlorfreien Gemisch von reinem Manganoxydul, Ätzkalk und W. beim

Einblasen von Luft erhalten. Die Ursache für die Entstehung der steifen Chargen wollen die Vff. noch durch weitere Verss. aufklären. (ZAng. 1892. 631—39. Zürich. 1/11.)
BODLÄNDER.

C. Meineke, *Jodcyan und unterschwefligsaures Natron.* Bei fehlendem Überschuſs an Cyanwassersoffsäure wirkt HJ auf Jodcyan nach der Gleichung (E. v. MEYER):

$$1.\quad JCN + HJ = 2J + HCN;$$

u. ferner wirkt schweflige Säure direkt auf Jodcyan nach der Formel (E. v. MEYER):

$$2.\quad JCN + H_2SO_3 = H_2SO_4 + HJ + HCN.$$

Beide Rkk. gestatten eine maſsanalytische Bestimmung des Jodcyans durch schweflige Säure, und zwar erstere (1) durch direkte Messung des ausgeschiedenen Jods, letztere (1) in den Phasen:

$$\begin{aligned} JCN + H_2SO_3 + H_2O &= H_2SO_4 + HJ + HCN \\ JCN + HJ &= J_2 + HCN \\ J_2 + H_2SO_3 + H_2O &= H_2SO_4 + 2HJ \\ \hline 3.\quad 2JCN + 2H_2SO_3 + 2H_2O &= 2H_2SO_4 + 2HJ + 2HCN. \end{aligned}$$

Aus der Gesamtrk. (3) ist ein Schluſs auf die Wirkung zwischen Jodcyan und unterschwefliger Säure nicht zulässig. Das Studium des Verhaltens von Jodcyan zu unterschwefligsaurem (thioschwefelsaurem) Natrium in saurer und neutraler Lsg. ergab nun folgendes: 1. Bei direkter Einw. von Natriumthiosulfat auf saure Jodcyanlsg. wird ersteres nur zu Tetrathiosulfat, $Na_2S_4O_6$, analog der Formel (3) nach den Phasen:

$$\begin{aligned} JCN + 2Na_2S_2O_3 + 2HCl &= Na_2S_4O_6 + 2NaCl + HJ + HCN \\ JCN + HJ &= 2J + HCN \\ 2J + 2Na_2S_2O_3 &= Na_2S_4O_6 + 2NaJ \\ \hline 2JCN + 4Na_2S_2O_3 + 2HCl &= 2Na_2S_4O_6 + 2NaCl + 2NaJ + 2HCN \end{aligned}$$

oxydiert. Schwefelsäure trat hierbei nicht auf, und fand bei allen Verss. die Rk. immer zwischen 3 Mol. Jodcyan und 6 Mol. Thiosulfat statt. — 2. Bei Wechselwirkung derselben Ingredienzien in neutraler Lsg. reagieren 3 Mol. Jodcyan nur mit 5 Mol. Thiosulfat, und entsteht hierbei 1 Mol. Schwefelsäure. Die Entstehung der Schwefelsäure könnte einer Nebenrk. zwischen Alkalicyanid und Tetrathionat zugeschrieben werden, da letzteres durch ersteres in Sulfat und Thiosulfat gespalten wird, und zwar ohne Bildung von Sulfit oder Sulfür. Das Ausbleiben einer sauren Rk. (von freier H_2SO_4 und HCN) erschwierigt jedoch noch die Erklärung dieser Nebenrk. und macht eine weitere Unters. notwendig. (ZAnorg. **2**. 157—64. 17/10. Wiesbaden. SCHMITT's Lab.) WACHTER.

C. Meineke, *Die qualitative Prüfung des Jodes auf Cyan.* Nach dem „Arzneibuch für das Deutsche Reich" geschieht die Prüfung des Jodes auf Cyan durch Verreiben von 5 g J in 20 ccm W., Reduzieren des Filtrates mit SO_2, Zusatz einer geringen Menge oxydhaltigen Eisenvitriols u. etwas Kalilauge, Erwärmen u. Ansäuern nach dem Erkalten. Cyangehalt bewirkt hierbei die Entstehung von Berlinerblau. Als Reduktionsmittel ist auch unterschwefligsaures Natron gestattet, was TH. SALZER wegen der nicht genügend bekannten Reaktionsprodukte bemängelt. Nach den Unterss. des Vfs. (s. vorig. Abh.) ist Thiosulfat zulässig, und stört Tetrathionat die Berlinerblaurk. in keiner Weise. Die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. wurde vom Vf. bei 1 Teil Cyan auf 54 000 Teile W. gefunden. — Die Prüfung des Jods auf Cyan läſst sich nach Vf. ferner nach folgenden zwei Verf. bewerkstelligen: 1. Man setzt zu der neutralen Lsg. einige mg KJ und etwa $^1/_{100}$ normale Thiosulfatlsg., bis die Gelbfärbung fast verschwunden ist, giebt klare Stärkelsg. hinzu und erhält bei Jodcyangehalt eine Jodstärkerk., welche viel stärker ist, als der geringen Menge freien

Jods entspricht. Ist vollständige Entfärbung eingetreten, so erscheint nach kurzer Zeit die Jodstärkerk. wieder, jedoch jetzt mit rötlichem Ton. — 2. Bei Ggw. von Jodcyan entsteht in der durch Thiosulfat reduzierten Lsg. durch einen Tropfen Chlorbariumlsg. ein Nd., resp. eine Trübung von $BaSO_4$, und zeigt letztere Methode etwa die doppelte Empfindlichkeit der Berlinerblaurk. (ZAnorg. **2**. 165—67. 17/10. Wiesbaden. SCHMITT's Lab.) WACHTER.

C. Meineke, *Quantitative Bestimmung des Cyans im Jod.* Die quantitative Bestimmung von CN im Jod gründet sich einerseits darauf, dafs 3 Mol. Jodcyan in genügend saurer Lsg. durch 6 Mol., in neutraler Lsg. dagegen durch 5 Mol. Thiosulfat reduziert, und andererseits, dafs bei der Reduktion in neutraler Lsg. auf 3 Mol. Jodcyan 1 Mol. H_2SO_4 gebildet werden. Im ersteren Falle ist die Bestimmung eine volumetrische, im letzteren eine gewichtsanalytische. 1. *Volumetrische Bestimmung.* Folgende Formel drückt in Milligrammen die gefundene Menge Cyan aus:

$$\frac{6\,T(A-A')}{253{,}06}\,\frac{25{,}97}{} \text{ oder } 0{,}613\,38\;T(A-A'),$$

wobei bedeuten: a. T die Anzahl Milligramme Jod, welchen 1 ccm Thiosulfatlsg. bei der Titerstellung äquivalent gefunden wurde, — b. A die Anzahl Kubikzentimeter Thiosulfat, welche bei saurer Titration, — c. A' die Anzahl Kubikzentimeter Thiosulfat, welche bei neutraler Titration des zu untersuchenden Jodes verbraucht wurden, — d. 253,06 Molekulargewicht von J_2, — e. 25,97 Molekulargewicht von CN. — Zu der ersten Versuchsreihe wurde die Ringnoniusbürette (**92**. II. 193) benutzt u. hierbei wurden folgende Resultate erhalten: a. angewandt 0,476 mg CN, gef. 0,458 mg CN, — b. angewandt 0,783 mg CN, gefunden 0,865 mg, — c. angewandt 1,300 mg CN, gefunden 1,208 mg, — d. angewandt 1,580 mg CN, gefunden 1,397 mg. — Bei der zweiten Versuchsreihe diente die Wägebürette (M. RIPPER **92**. II. 194), und waren hierbei die Resultate: a. angewandt 2,507 mg CN, gef. 2,574 mg, — b. angewandt 1,568 mg CN, gefunden 1,840 mg, — c. angewandt 1,294 mg CN, gefunden 1,404 mg. — d. angewandt 0,791 mg CN, gefunden 0,922 mg. — Eine Fehlerquelle durch Jodausscheidung aus jodkaliumreicher Fl. durch Salzsäure erscheint bei geringer Acidität der Lsg. und möglichst abgekürzter Dauer der Säurewirkung ausgeschlossen. — 2. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* Es wird die mittels Thiosulfat ohne Säurezusatz entstandene Schwefelsäure als $BaSO_4$ gewogen, wobei $1BaSO_4 = 3CN$ oder 1 Teil Bariumsulfat = 0,3348 Teile Cyan entspricht. Die Fällung giebt um so schwankendere Resultate, je reicher die Lsg. an Salzen ist, und mufs das geglühte $BaSO_4$ vor dem Wägen gereinigt werden. Da ferner das verwendete Thiosulfat durchgehends durch Sulfat verunreinigt ist, so ist in einem blinden Vers. stets die Menge an letzterem festzustellen und in der Berechnung abzuziehen. Die Resultate waren hierbei weniger günstig als bei der ersteren Methode, jedoch brauchbar. (ZAnorg. **2**. 168—74. 17/10. Wiesbaden. SCHMITT's Lab.) WACHTER.

H. Bunte, *Naphtalin und Benzol im Leuchtgas. Ein Beitrag zur Naphtalinfrage.* Das Benzol und Naphtalin gehören zu den pyrogenen KW-stoffen, welche sich nur bei hohen Temperaturen bilden können. Die Bildung des Naphtalins erfolgt daher nur in der Retorte, nicht in der Leitung, und die lästigen Naphtalinverstopfungen im Rohrnetze sind nicht auf Neubildung, sondern auf Ausscheidung von Naphtalin zurückzuführen. Das kalte Leuchtgas enthält sehr wenig Naphtalin; es bildet sich bei der Vergasung 10-mal soviel Naphtalin, als das Gas aufzunehmen im stande ist. Um die Übelstände der Naphtalinverstopfung in der Fabrik zu vermeiden, wäre es am besten, wenn man gleichzeitig mit dem Naphtalin einen flüssigen KW-stoff zur Ausscheidung bringen könnte, der das Naphtalin, welches unter 80° aus dem gasförmigen direkt in den festen Zustand übergeht, auflösen und mit demselben

abfliefsen würde, ohne dafs sich die Röhren verstopfen könnten. Das Bzl. kann hierfür nicht in Betracht kommen. Das Leuchtgas enthält davon nur 1,2 Volumprozente, resp. 7,4 Gewichtsprozente, also nur $^1/_4$ von der Menge, welche bis zur Sättigung mit Benzoldampf in das Gas eingeführt werden kann. Es ist also nicht möglich, das Gas so weit abzukühlen, dafs sich mit Naphtalin Bzl. ausscheidet. Auch kann man durch Vergasung des Teers den Benzolgehalt des Gases nicht wesentlich vermehren, weil von dem bei der Vergasung von Kohlen gebildeten Bzl. 95% im normalen Gas und nur 5% im Teer enthalten sind. Dagegen sind die höheren Homologen des Bzl. und die Phenole im stande, die Naphtalinverstopfungen zu verhindern, weil sie sich in gröfserer Menge bilden, als das kalte Gas aufzunehmen im stande ist, sich bei der Abkühlung flüssig ausscheiden und dann ein sehr grofses Lösungsvermögen für Naphtalin besitzen. Die Bildung der höheren Homologen des Bzl. (Toluol, Xylol und Cumol etc.) und der Phenole (Phenol, Kresol etc.) findet aber namentlich in den ersten Perioden der Dest. statt. Gegen Ende der Dest. zerfallen diese Prodd. infolge der höheren Temperatur in den Retorten in Naphtalin, Wasserstoff und wenig Methan. Man darf deshalb, um die Naphtalinbildung und Verstopfung möglichst zu vermeiden, die Dest. der Kohlen nicht zu weit treiben und nicht bei zu hoher Temperatur vornehmen. Insbesondere mufs man aber die Abscheidung des Naphtalins durch Abkühlung noch innerhalb der Fabrik vor sich gehen lassen, um Störungen im Rohrnetz vorzubeugen. Jedoch mufs bei der Abkühlung Vorsicht angewendet werden, damit sich nicht mit den schweren Teerölen Bzl. in zu grofser Menge ausscheidet und die Leuchtkraft des Gases dadurch herabgesetzt wird. Durch Abkühlung des von Teerölen reinen Gases kann das Bzl. nicht zur Abscheidung gebracht werden, weil es zu weit vom Sättigungspunkte ist. (Gas. **35**. 569—73.) BODLÄNDER.

Vergoldung u. Versilberung *des Aluminiums.* Nach den in „Lumière electrique" (Metallarbeiter) gegebenen Ausführungen werden Aluminiumgegenstände nach der Reinigung in einer Lauge von kaustischem oder kohlensaurem Kali gründlich abgewaschen, sodann in ein siedendes Bad aus Cyansilber-Cyankalium und Cyanquecksilber zwei Minuten lang eingetaucht. Es soll sich dabei ein Silberamalgam niederschlagen, auf welches man dann die anderen Metalle in gewöhnlicher Weise niederschlagen kann. Auf das Silberamalgam soll auch eine Zinkschicht niedergeschlagen werden können in einem Bad aus Zinkchlorid und schwefelsaurem Natron; dieser Zinküberzug soll sich besonders für nachfolgende Versilberung, Vernickelung etc. empfehlen. (BIGw. **24**. 508.) ARENDT.

K. Friedrich, *Über einige Metallbeizen. Schwarzbeize mit Kupfernitrat.* An Stelle der bisher angewandten konzentrierten wässerigen Kupfernitratlösung, die einen Zusatz von Silbernitrat erfährt, besitzt BOLLERT eine weingeistige Kupfernitratlösung. Diese Zus. vermeidet die Entstehung der schädlichen untersalpetrigsauren Dämpfe und färbt die Stücke weit gleichmäfsiger als die wässerige Lsg. Gelötete Stücke brauchen bei dieser Beize nicht erwärmt zu werden, bekommen dann allerdings auch einen nicht ganz schwarzen Ton, während man nicht gelötete Gegenstände genau so behandelt, wie früher. Die Beize ist auch dann für Zink benutzbar. *Mattbeizen für Messing.* 1. Heifs anzuwenden: 1 Tl. Zink wird in 3 Tln. Salpetersäure gelöst, dann werden 3 Tle. Salpetersäure zugesetzt. Die Gegenstände werden einige Augenblicke in die siedende Fl. eingetaucht. 2. Kalt anzuwenden. 20 Tle. Salpetersäure von 36° B. u. 100 Tle. Schwefelsäure werden gemischt u. 1 Tl. Kochsalz und 1—15 Tle. Zinksulfat hinzugefügt. Die Gegenstände werden in die kalte Beize gebracht und 5—20 Minuten darin belassen. Nach der Länge der Einw. der Beize richtet sich die Tiefe des Mattes. Die Gegenstände haben, wenn sie aus der Fl. herausgenommen werden, vielleicht ein fahles, unschönes Aussehen; um dieses zu verbessern, taucht man sie noch in die Glanzbrenne, was dem Matt durchaus nicht schadet.

3. Zur Erzeugung eines körnigen Matt mischt man 1 Tl. Salzsäure mit 8 Tln. W. und setzt 8 Tle. Schwefelsäure zu. In das Gemisch legt man die Gegenstände 10—12 Stunden ein und unterwirft sie dann dem Gelbbrennen, wodurch ein körniges Matt auf den Gegenständen hervorgerufen wird. Zur Erzeugung einer matten Färbung auf den Kupferlegierungen unterwirft man die Gegenstände zuvor zweckmäfsig dem Gelbbrennen, wodurch Fett und Oxydschichten entfernt werden. Bei jeder Behandlung mit Säuren ist die peinlichste Sorgfalt vor und nach dem Brennen zu beobachten, vorher um die Überzüge gleichmäfsig und in den gewünschten Tönen zu erhalten, und nachher um auch die letzten Säurereste von den gebeizten Stücken zu entfernen, wodurch ein Anlaufen vermieden wird. Zum Abtrocknen sollen Sägespäne aus Ahornholz wegen der geeigneten Struktur den Vorzug verdienen. (BIGw. **24**. 509.) ARENDT.

Georg Buchner, *Die Härtung und Konservierung der Bausteine (Kalksteine, Sandsteine, Mörtel, Zementwaren etc.) mittels der Kefsler'schen Fluate.* In einer kürzlich erschienenen Broschüre (Berlin 1892. Polytechn. Buchh. A. Seydel) legt H. HAUENSCHILD die Vorzüge und die Bedeutung des KESSLER'schen Verfahrens für die Bautechnik dar. Auch von anderen Seiten (Der deutsche Steinbildhauer und Thonindustrie-Zeitung) werden die guten Erfolge dieses Verf. (Deutsches Reichspatent) hervorgehoben und bestätigt.

Das Verf. besteht in der Anwendung des Magnesia-, Zink- oder Thonerdesalzes der Kieselfluorwasserstoffsäure jedes für sich allein oder in Mischung miteinander. Diese Salze nennt KESSLER kurzweg *„Fluate"*. Dieselben werden in Lsg. angewendet, und beruht ihre Wirkung der Härtung auf der Bildung unl. Verb. nämlich von Kieselerde, Flufsspat (Fluorcalcium) und Thonerdehydrat, Zinkcarbonat, Fluormagnesium, wenn dieselben mit Kalkstein (kohlensaurem Kalk) in Berührung kommen. Folgende Gleichungen geben ein Bild des vor sich gehenden Prozesses.

$$(SiF_6)_3Al_2 + 6CaCO_3 = 3SiO_2 + 6CaF_2 + Al_2F_6 + 6CO_2.$$
$$Al_2F_6 + 3CaCO_3 + 3H_2O = 3CaF_2 + Al_2(OH)_6 + 3CO_2.$$

Das in l. Form angewandte Salz verwandelt sich in Berührung mit dem Kalkstein also in unl. Körper, füllt so die Poren aus und wird weder durch Kälte, noch durch Regen oder Frost verändert. Ähnlich sind die Zers., welche bei Anwendung von Kieselfluorzink oder -magnesium vor sich gehen. Dabei bildet sich bei Anwendung von Kieselfluorzink, bei Einw. auf Kalkstein, Kieselerde, Flufsspat und kohlensaurem Zink:

$$SiF_6Zn + 3CaCO_3 = ZnCO_3 + 3CaF_2 + SiO_2 + 2CO_2,$$

bei Anwendung des Kieselfluormagnesiums bilden sich Kieselerde, Flufsspat und Fluormagnesium (unl.):

$$SiF_6Mg + 2CaCO_3 = MgF_2 + 2CaF_2 + SiO_2 + 2CO_2.$$

Wenn man durch eine Kalksteinplatte eines dieser Kieselfluormetalle filtriert, geht nur reines W. durch, ein Beweis obiger Auseinandersetzungen. Das *Magnesiumfluosilikat* ist ein krystallinisches Salz, welches in Lsg. von 20—25° Bé. angewendet wird, die man durch Lösen von 400 g dieses Salzes zum Liter erhält. Das *Zinkfluosilikat* ist ebenfalls ein krystallisiertes Salz, l. als das Magnesiasalz. Es wird in Lsg. von 40° Bé. angewendet; eine solche Lsg. erhält man durch Lösen von 600 g des Salzes zu 1 l. Das *Thonerdefluosilikat* läfst sich schwer krystallisiert herstellen. Es giebt mit dem Zinkfluosilikat ein Doppelsalz, welches beständiger ist, das sogen. „Doppel-Fluat". Auch dieses wird in wässeriger Lsg. von 40° Bé. angewendet.

Diese Lsgg. gefrieren schwer und bieten bei der Anwendung keinerlei Gefahr. Der Stein wird mit diesen Lsgg. mittels eines Haarpinsels getränkt, solange er noch von der Flüssigkeit aufnimmt. Die Flüssigkeit dringt selten tiefer als 1 cm ein. Für gröfsere Oberflächen bedient man sich eines Zerstäubers. Nach einem

Tage wird die Operation wiederholt. In der Regel genügen zwei bis drei Anstriche. Sehr dichte und feinkörnige Gesteine brauchen nur einmal getränkt zu werden und sogar nur mit einer mit einem Drittel W. verdünnten Lsg. Das Magnesiasalz ist das am meisten angewandte. Zum Härten von Zementzisternen (wie das in Algier für Weinmost und Weinreservoirs mit Erfolg geschah) ist es dem Thonerdesalz vorzuziehen. Das Magnesiasalz verändert am wenigsten die Farbe der Steine. Das Zinksalz färbt den Stein mehr weifs; es dient am vorteilhaftesten als letzter Anstrich bei Steinen, die lebhaft aufsaugen. Das Thonerdefluat verstopft die Poren der Steine sehr energisch. Man giebt diesem Salze daher den Vorzug bei Kalksteinen mit sehr weiten Poren; auch bei Beendigung einer Fluatation ist es gut zu verwenden, bei der nicht mehr als ein bestimmtes Gewicht Salz zur Flächeneinheit verwendet werden soll. Es giebt besonders feinkörnigen und thonhaltigen Steinen leicht eine natürliche Politur.

Für Steine, die an den Hausfaçaden schwarz und schmutzig geworden sind, wird nach Entfernung des Schmutzes mittels Bürsten eine Putzflüssigkeit (Putzfluat) aufgebürstet, bestehend aus einer Fluatlsg. von 10° Bé. Die beschriebenen Kieselfluorverb. härten also auf Grund der oben beschriebenen chemischen Vorgänge die weichen Kalksteine oder Sandsteine mit kalkhaltigen Bindemitteln, ebenso alle Mörtel (Luft- und W.-Mörtel) und die meisten Zemente, welche bei ihrer Erhärtung Kalk, bezw. kohlensauren Kalk enthalten. Die Erhärtung beruht vornehmlich auf der Verminderung der Porosität durch Einlagerung unl. Körper, und ebenso der Wasserdurchlässigkeit. Die mit Fluaten behandelten Steine können geschliffen und poliert werden. Löcherige Steine werden zuerst mit einem Teige aus dem Materiale des Steines selbst, angemacht mit einem der Fluate, ausgefüllt, dann gehärtet, dann geschliffen. Um die Steine zu polieren, werden diese ben ein- oder zweimal mit dem Thonerdefluat von 15° Bé. imprägniert. Obwohl die Dichtigkeit der Steine schon zum grofsen Teil durch die Fluatierung erreicht wird (die Aufsenporosität wird 20—25-mal geringer als vorher), so wird zuletzt die Oberfläche noch mit einer Enkaustikmasse oder mit Paraffin oder Wachs getränkt und so eine vollständige Dichtung der Steine herbeigeführt. Die Prüfungen bezüglich der Festigkeitsänderungen der imprägnierten Steine, welche Prof. Tetmayer in Zürich vornahm, ergaben ein sehr günstiges Resultat.

In Frankreich und Italien hat dieses Verf. bereits vielfache Verwendung gefunden. Des weiteren ermöglicht dieses Verf. durch Anwendung farbiger Fluosilikate (z B. Kupferfluosilikat) auch eine Färbung von Steinen. Es tritt also dann zugleich mit der Härtung und Porenausfüllung eine entsprechende Färbung ein. An Stelle des Zinkcarbonates, Thonerdehydrates, scheidet sich eben hier das gefärbte Metallhydroxyd (z. B. Kupferhydroxyd) aus. Für braun und gelbbraun werden Eisen- und Manganfluate benutzt, für grünlichblau Kupferfluat, für grüngrau das Chromfluat, für violett Kupferfluat und dann eine Imprägnation mit Ferrocyankalium. Gelb wird erhalten durch eine vorherige Imprägnation mit Zink oder Bleifluat und nachheriges Auftragen einer chromsauren Kalilsg.; schwarz erhält man durch Waschen des Kupfer- oder Bleifluatanstriches mittels des Schwefelammoniums. Es bietet dieses Verf. ein weites Feld zur Erzielung verschieden gefärbter Marmorarten. Mit einem, Fluo-Gips genannten Präparat soll auch Gips vorzüglich gehärtet werden können. Die Härtung der Steine soll per Quadratmeter auf ca. 45 Pf. zu stehen kommen. Bei anderen Steinen soll die Fluatierung für den Quadratmeter Façade ca. 2 Franks durchschnittlich kosten.

Die Ostermundinger-Steinbruchgesellschaft in Bern hat die *Fluatation* in der Schweiz in grofsem Mafsstabe eingeführt und berechnet für die Fluatation eines Quadratmeters bei dreimaligem Anstrich 1 Franken, wobei 270 g Magnesiumfluat

(in Krystallen) verbraucht werden. Die Fluatierung von Zementfaçaden soll per Quadratmeter nur 50 g Magnesiasalz (= 15 Pf.) erfordern. (BIGw. **24**. 499—501.)

ARENDT.

L. Battut, *Zuckerverluste beim Verdampfen und Verkochen.* Die Thatsache, dass im Verlaufe der Verdampfung und des Fertigkochens eine gewisse Menge Zucker verschwindet, legt die Fragen nahe, wie groſs unter den gewöhnlichen Verhältnissen der Fabrikarbeit dieser Verlust ist, in welcher Weise er genau ermittelt werden kann, durch welche Ursachen er veranlaſst wird, und welche Mittel angewendet werden können, um den Verlust zu vermeiden. Als Verlust beim Verdampfen und Verkochen betrachtet man den Unterschied zwischen derjenigen Zuckermenge, welche im Diffusionssafte und derjenigen, welche in der Füllmasse ersten Prod. enthalten ist, nachdem von ersterer der Verlust im Schlamm und vorkommenden Falls bei der Filtration in Abzug gebracht worden ist. Der so durch Unterschied gefundene Verlust beim Verdampfen und Verkochen begreift also nicht allein den wirklich in Verlust gegangenen Zucker, sondern auch alle Fehler der Analyse, der Probenahme und der besonderen Veränderungen, welche häufig zwischen der Saturation und dem Kochen auftreten.

Die in Rede stehenden Verluste sind teils chemischer, teils physikalischer oder mechanischer Natur. Die chemischen Verluste lassen sich in zwei Arten teilen, nämlich solche, die durch verschiedene Gärungen und solche, die durch Hitze hervorgerufen werden. Die mechanischen Verluste sind ebenfalls zweierlei Art: nämlich durch regelmäſsiges und durch zufälliges Überreiſsen. Doch sind diese praktisch schwer zu trennen und werden daher gemeinschaftlich betrachtet.

I. *Chemische Verluste. 1. Durch verschiedene Gärungen im Mehrkörper-Verdampfapparat.* Unsere Quelle übergeht diesen Teil mit der Bemerkung, daſs die Bestimmung sowohl wie die Erklärungen in manchen Punkten der erforderlichen Sicherheit ermangeln und nicht hinreichend einwandfrei erscheinen. *2. Durch Zerstörung von Zucker durch die Einwirkung der Wärme.* Um diese Frage zu lösen, müssen die Versuchsbedingungen in jeder Weise den Verhältnissen der groſsen Praxis angepaſst werden, namentlich in bezug auf die Temperatur u. die Dauer des Kochens, die Konzentration der Prodd., den Unterschied zwischen der Temperatur der sd. Fl. und derjenigen des Heizmittels. Verfasser hat demgemäſs einen Apparat konstruiert, um den Zuckerverlust beim Verdampfen oder Verkochen unmittelbar zu bestimmen.

Die Zuckerverluste, soweit sie sich auf chemische Ursachen zurückführen lassen, betrugen bei den Versuchen des Vf., ausgedrückt in Kilogrammen Zucker auf 100 kg Rüben:

1.	Durch verschiedene Gärungen im Verdampfapparat unter Annahme einer mittleren Verminderung der Alkalität um 0,050	0,0312
2.	Durch Zuckerzerstörung beim Verdampfen	0,0924
3.	Beim Verkochen auf 1. Prod.	0,2860
4.	„ „ „ 2. „	0,0414
5.	„ „ „ 3. „	0,0235
	Zusammen:	0,4745.

II. *Physikalische oder mechanische Verluste.* Diese werden hervorgerufen durch Mitreiſsen von Tröpfchen aus der verdampfenden oder durch plötzliches Überkochen der vollständig in Schaum verwandelten Fl. Die Verluste durch Mitreiſsen sind im allgemeinen ziemlich beständig, die durch Überkochen kommen namentlich beim Verdampfen des Saftes und beim Verkochen der Nachprodd. vor und sind zufällig. Die Zusammenstellung ergiebt hier für 100 kg Rüben:

Mitgerissener Zucker im Dreikörper .	0,089
Beim Erstprodukt	0,010
Bei den Nachprodukten	0,0075
	0,1065

Danach betragen die bisher bestimmten Verluste im ganzen für 100 kg Rüben 0,581 kg Zucker. Indes sind die einzelnen Verss., welche zu dieser Zahl führten, nicht gleichartiger Natur, sie sind zum Teil Laboratoriumsbestimmungen. Es blieb also noch übrig, eine direkte Bestätigung dafür zu suchen, und dies geschah durch *Bestimmung des Gesamtverlustes beim Verdampfen und Kochen in der Fabrikarbeit.* Diese Bestimmungen wurden so ausgeführt, dafs die Zuckermengen genau u. direkt ermittelt wurden, welche in den Verdampfapparat und die Verkochapparate für erste u. Nachprodd. hinein- u. herausgelangten. Alle Differenzbestimmungen sollten als immerhin unsicher vermieden werden. Die erhaltenen Ziffern weichen von denen der Laboratoriumsbefunde wenig ab u. bekräftigen also diese. Dennoch hat Vf. noch eine weitere allgemeine Bestätigung der bisher dargelegten Thatsache durch mehrere Reihen vollständiger Unterss. ausgeführt, durch welche er nacheinander bei denselben Prodd. neben dem bei den betreffenden Fabrikeinrichtungen stattfindenden Zuckerverluste die Verminderung der Alkalität beim Verdampfen, sowie die Verluste beim Verdampfen und Verkochen im Laboratorium nach seiner Methode bestimmte. Zugleich wurde auch festgestellt, dafs die Kondensationswässer infolge der getroffenen Vorsorge keine bestimmbaren Mengen Zucker enthielten. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Laboratoriumsversuche und denen der Bestimmungen in der Fabrik berechtigt zu dem Ausspruche, dafs es keine unbestimmbaren Verluste beim Verdampfen u. Verkochen mehr giebt. Die analytische Feststellung nach dem Verfahren Vfs. ist immer möglich, und zwar mit grofser Genauigkeit. Es werden sich daraus immer mit einer sonst unbekannten Schärfe die Unregelmäfsigkeiten im Arbeitsgange der Fabrik und in der Thätigkeit der Verdampfapparate, sowie in der chemischen Arbeit ergeben. Die chemische Beaufsichtigung wird allerdings vermehrt werden, aber sie ist so wichtig, dafs dies kein Hindernis sein kann. (Bull. assoc. chim. **10**. 135; ZRüb. 1892. 812—24. Oktober.) SACHSSE.

Konrad Schmitt, *Zur Weinanalyse.* Aus dem Herzogl. Nass. Kabinettskeller eine gröfsere Anzahl, im ganzen 52, erlesener Weine einer Analyse unterwerfen zu können, ist der Vf. in Wiesbaden in der glücklichen Lage gewesen. Die Weine umfafsten 9 Marken Hochheimer (der älteste von 1706), 15 Steinberger (seit 1811), 7 Markobrunner, 11 Rüdesheimer etc.

Über das Resultat der Untersuchungen berichtet der Autor zunächst in einer als Manuskript gedruckten Studie. Er fafst die Ergebnisse dabei in folgenden Thesen zusammen:

1. „Aus sehr starker „Rechtsdrehung" eines, auch vollständig vergorenen, zuckerfreien Weines kann durchaus nicht ohne weiteres auf eine Verwendung von gallisinhaltigem Stärkezucker bei seiner Herstellung geschlossen werden.

2. Zur Erlangung zuverlässiger Resultate bei der Bestimmung des Alkoholes mufs der Wein vor der Dest. neutralisiert werden.

3. Der Alkoholgehalt der Kabinettsweine nimmt mit dem Alter stark ab.

4. Der Gehalt der Kabinettsweine an flüchtigen Säuren ist ein ganz abnorm hoher — bis zu 40% der Gesamtsäure. Anzeichen von Essigstich liefs bei der Kostprobe kein einziger der Weine erkennen. Die von der sog. „Kommission für Weinstatistik" und anderen aufgestellte Norm für den zulässigen Gehalt der Weine an flüchtigen Säuren kann eine allgemeine Gültigkeit nicht beanspruchen.

5. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Kabinettsweine die flüchtigen Säuren zum gröfsten Teile nicht als freie Säuren, sondern in einer organischen Verbindung enthalten, welche bei der bis jetzt üblichen Methode zur Bestimmung der flüchtigen Säuren (Dest. mit Wasserdampf) einer Zers. unterliegen.

6. Nur in frisch geschwefelten Weinen kann die schweflige Säure in freier Form vorkommen. Bei längerer Einw. auf den Wein wird ein kleiner Teil derselben oxydiert, die Hauptmenge derselben bildet mit den im Weine stets vorhandenen, resp. fortwährend durch Oxydationsprozesse entstehenden, aldehydartigen Körpern eine organische Verb., welche von uns zuerst im Weine nachgewiesen und als aldehydschweflige Säure anerkannt wurde.

7. Die aldehydschweflige Säure besitzt andere chemische und physiologische Eigenschaften, als die freie schweflige Säure. Es ist deshalb in den Weinen aufser einer Bestimmung der gesamtschwefligen Säure stets auch eine Bestimmung der aldhehydschwefligen Säure und der event. vorhandenen freien schwefligen Säure auszuführen.

8. Der noch jüngst aufgestellte und als noch eben zulässig bezeichnete Maximalgehalt von 20 mgr in 100 ccm Wein basiert auf der Annahme, dafs die gesamte schweflige Säure im Weine in freiem Zustande vorhanden sei, und kann deshalb, da diese Annahme den thatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht, eine Gültigkeit nicht beanspruchen.

9. Die Kabinettsweine, welche den oben angegebenen Maximalgehalt in allen Fällen — und in einzelnen um mehr als das Zehnfache — überschreiten, können demnach wegen dieses Gehaltes nicht beanstandet werden, weil sie freie schweflige Säure überhaupt nicht enthalten.

10. Je älter die Weine sind, um so geringer ist im Verhältnis der Gehalt an aldehydschwefliger Säure. Ihre Abnahme steht sicher in Verb. mit dem Schwinden des Weines beim Lagern.

11. Der Extraktgehalt der Kabinettsweine ist im allgemeinen als ein hoher zu bezeichnen und übersteigt die bisher beobachteten Werte in einzelnen Fällen sehr wesentlich. Der nach Abzug von Glycerin und Zucker verbleibende „Extraktrest“ nimmt zu mit dem Alter der Weine.

12. Nach den bisher vorliegenden, allerdings sehr spärlichen Untersuchungen alter Weine hat man als Charakteristikum derselben einen sehr gesteigerten Gehalt an Gesamtsäure annehmen zu müssen geglaubt. Diese Annahme wird durch die vorstehenden Analysenresultate keineswegs bestätigt.

13. Der Gehalt an fixen Säuren nimmt zu mit dem Alter der Weine.

14. Der Weinsteingehalt unterliegt auffallenden Schwankungen nicht.

15. Freie Weinsäure ist nach den gebräuchlichen Untersuchungsmethoden in allen Kabinettsweinen nachzuweisen; sie mufs demnach als ein normaler Weinbestandteil, auch der Kabinettsweine, angenommen werden.

16. Eine einwandsfreie Trennung und Bestimmung der übrigen im Weine vorhandenen organischen Säuren ist mit den jetzigen Hilfsmitteln der Wissenschaft nicht ausführbar.

17. Die für Glycerin nach der konventionell angenommenen Methode ermittelten Zahlen können nur einen relativen Wert beanspruchen.

18. Der Glyceringehalt der Kabinettsweine mufs im Vergleich mit dem der Handelsweine als ein abnorm hoher bezeichnet werden und bedingt wesentlich ihre Güte und ihren Wohlgeschmack.

19. Die in rein empirischer Weise auf die Unters. von Handelsweinen, einschliefslich mancher Hochgewächse, gestützte Annahme, dafs in reinen Naturweinen auf

100 Teile A. nie mehr als 14 Teile Glycerin kommen, ist zur Beurteilung der vorliegenden Weine absolut nicht anwendbar.

20. Alle Kabinettsweine überschreiten dieses Verhältnis wesentlich — im Maximum kommen auf 100 Teile A. nicht weniger als 30,7 Teile Glycerin.

21. Mit dem Alter der Weine nimmt der absolute Glyceringehalt ab, während seine Verhältniszahl zum Alkoholgehalt steigt.

22. Geruch und Geschmack des Weines wird wesentlich beeinflufst durch den Gehalt an Ester- und aldehydartigen Körpern.

23. Bis heute ist eine Isolierung der einzelnen dieser Körper nicht möglich; wir müssen uns einstweilen damit begnügen, sie in zwei Gruppen, in flüchtige und nichtflüchtige zusammenfassen zu können.

24. Der Gehalt an flüchtigen Estern steht in interessanten Beziehungen zum Ergebnisse der Kostprobe: Die besten und feinsten Weine haben die höchsten Esterzahlen. Je älter der Wein, desto geringer ist sein Gehalt an flüchtigen Estern.

25. Der Gehalt der Kabinettsweine an Mineralbestandteilen bewegt sich in normalen Grenzen, die Zus. derselben weicht aber von der bei Handelsweinen gefundenen nicht unbeträchtlich ab.

26. Die Borsäure ist ein normaler Bestandteile eines jeden Traubensaftes, auch der Kabinettsweine.

27. Die weit verbreitete Ansicht, sehr alte Weine müfsten unbedingt sauer und schlecht schmecken, ist grundfalsch.

28. Die Herzogl. Nass. Kabinettsweine sind die edelsten Tafelweine und die denkbar besten Medizinalweine.

Bemerkenswert erscheint bei den meisten Weinen der hohe Gehalt an schwefliger Säure, wobei letztere jedoch nicht in freiem Zustande, sondern in aldehydschwefliger Säure vorhanden sein soll. Dann aber auch ist die angegebene hohe Glycerinmenge interessant. (ApZ. **7**. 545—46.) ARENDT.

Anton Schifferer, *Verlauf des Maischprozesses.* Die Verss., welche Vf. anstellte, hatten den Zweck, die Bedingungen der Isomaltosebildung und den Verlauf des diastatischen Prozesses überhaupt zu erforschen. Zu diesem Zweck verzuckerte Vf. Kartoffelstärke bei 58—63° mit Diastasemengen von 1, 0,75, 0,5 und 0,25 g verschieden lange Zeit, und zwar 10, 20, 40 Minuten, 1 Stunde 20 Minuten, 3 Stunden und 5 Stunden lang. Sämtliche Maischversuche ergaben im Einklange mit älteren Angaben, dafs die Zuckerproduktion, ermittelt aus der Reduktion, sobald sie eine gewisse Grenze erreicht hat, nicht merklich mehr gesteigert wird. Diese Reaktionsgrenze wurde stets bei einem 66—68% entsprechenden Reduktionsvermögen gefunden. Die Angaben von BROWN u. MORRIS u. a., nach welchen 80—81% diese Reaktionsgrenze darstellt, konnte Vf. nicht ein einziges Mal bestätigt finden, dagegen stehen die Ergebnisse in Übereinstimmung mit denen KJELDAHL's entsprechend der von O'SULLIVAN aufgestellten Gleichung I, die zwar nicht den qualitativen Verlauf des diastatischen Prozesses richtig zum Ausdruck bringt, jedoch das richtige Verhältnis der Gesamtreduktion zur Nichtreduktion angiebt. Auch das spezifische Drehungsvermögen der Maischprodukte nähert sich einer bestimmten Grenze. Sobald ein Rotationsvermögen von 151—154° erreicht ist, bleibt dasselbe bei weiterer Einw. der Diastase konstant unter Zunahme des Reduktionsvermögens. Hieraus schliefst Vf., dafs eine Umwandlung eines Maischproduktes in ein anderes von gleicher Drehung aber höherem Reduktionsvermögen stattfindet, also von Isomaltose in Maltose.

Um zu erfahren, welche Produkte, Isomaltose oder Maltose, und in welchem Mischungsverhältnisse dieselben in den einzelnen Maischphasen neben Dextrin vorliegen, wurde die Osazonprobe benutzt. Es ergab sich, dafs einem bestimmten Re-

duktions- und Drehungsvermögen ein bestimmtes Verhältnis von Maltose zu Isomaltose nicht entspricht. Die Annahme scheint verlockend, dafs sämtliche Maltose aus zuvor entstandener Isomaltose gebildet wird, und dafs die Menge, in der die Isomaltose entsteht, und die Schnelligkeit, mit der sie entsteht, lediglich von der verwendeten Diastasemenge abhängt. Nach den weiteren Verss. des Vfs. läfst sich die Isomaltose nur bei sehr langer Einw. und grofser Diastasemenge vollständig in Maltose überführen. Hierbei fand Vf. stets etwas Dextrose neben der gebildeten Maltose, hält sie aber für das Produkt einer sekundären Rk., die einem anderen Fermente zuzuschreiben ist. (WBr. **9**. 1114—15. 30/9.) SACHSSE.

R. Heinz, *Alumnol.* Diesen Namen führt ein Al-Salz einer aromatischen Sulfosäure (Oxymethylsulfosäure?), das von den Höchster Farbwerken nach Angabe Vfs. dargestellt wird. Alumnol ist ll. in W., nicht hygroskopisch, besitzt antiseptisch-astringierende Wirkung und wirkt im Gegensatz zu den Salzen der Schwermetalle in die Tiefe der Haut. — Das Mittel wird angewendet bei männlicher und weiblicher Gonorrhoe, bei eiternden Wunden und Abszessen, ferner bei Haut- und Ohrenkrankheiten. Im Handel kommt das Alumnol vor als: Alumnolpulver, Alumnolstifte, Alumnolmull, Alumnolpflaster, Alumnolsalben etc. (PP. **25**. 1101. Breslau.) HEFELMANN.

R. Haacke, *Zur „Oxydation" und „Verseifung" von Erdölen.* Die Mitteilungen Vfs. sollen die Angaben E. DONATH's, H. C. FEHRLIN's und JUSTINUS MULLERUS' ergänzen. — Durch partielle Oxydation der Naphtene des Erdöls mittels H_2SO_4 und Luft-O erhält man Prodd., welche sich verseifen lassen. Oxydierte Naphten-KW-stoffe liegen vor in den sogen. harzigen u. bituminösen Bestandteilen der Mineralöldestillate, die man nach dem Mischen der letzteren mit H_2SO_4 erhält. Entzieht man diesen schwefelsauren bituminösen Rückständen H_2SO_4 und H_2SO_3 mittels W. oder Fe und raffiniert das rückständige Bitumen, so entsteht ein Prod., das schon für sich mit Alkalien in W. l. Seifen und mit Erdalkalien und Thonerde unl. Seifen liefert und bei der fraktionierten Dest. mit überhitzten Wasserdämpfen und im Vakuum Prodd. liefert, die sich mit Alkalien, Erdalkalien u. Thonerde sämtlich vollständig verseifen lassen. Vf. verarbeitet genannte Rückstände seit Jahren in einer von der A.-G. SOMBREFFE in Belgien eigens dazu gebauten Fabrik. Vf. glaubt, dafs die im Erdöl vorhandenen bituminösen Bestandteile ebenfalls oxydierte Mineral-KW-stoffe sind, die sich durch den O des Erdinnern unter Druck gebildet haben und vom Erdöl gelöst worden sind. Für diese Annahme spricht das gleiche Verhalten des Bitumens der Destillationsrückstände von Petroleumresiduen mit den durch Oxydation mittels O und H_2SO_4 erhaltenen Rückständen. — Die im Erdöl gel. natürlich oxydierten Naphtene werden durch H_2SO_4 nicht als feste Körper ausgeschieden; es ergab sich ferner, dafs nach völliger Abscheidung der natürlich oxydierten Naphtene durch wiederholte Dest. und Reinigung mittels H_2SO_4 und O stets weitere bitumenartige Stoffe ausgeschieden wurden, von denselben Eigenschaften, wie die übrigen, wodurch sich das Ausscheiden asphaltartiger Stoffe im oxydierten Mineralöl, was MULLERUS beobachtete, erklärt. Die Ggw. von natürlich oxydierten Naphtenen im Erdöl befördert die künstliche Oxydation der Naphtene erheblich, und Vf. wendet zur Darst. der oxydierten Mineralöle deshalb die rohen Destillate aus Naphtaresiduen an, welche durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen gewonnen werden. Dies rohe Gemisch von D. 0,900 wird mit H_2SO_4 und MnO_2 unter Durchleiten von Luft u. unter Druck behandelt u. darauf mit überhitzten Wasserdämpfen u. im Vakuum destilliert. Es ergeben sich ca. 60—80% Ausbeute an Fraktionen, die direkt mit konz. Alkalien verseifbar sind. Es liegen vermutlich einbasische Fettsäuren vor. Dieselben verändern sich beim Liegen an der Luft oder noch schneller in der Wärme derart, dafs sie sich weniger gut verseifen u. sehr weiche, ätzende oder völlig unl. Schmierprodd. liefern. Die Prodd. müssen daher möglichst frisch auf Seifen verarbeitet werden;

sie liefern aber unter diesen Umständen Seifen von bisher unerreichter Waschkraft, die sich in der Wärme leicht kneten, parfümieren und anderweit verarbeiten lassen. (ChZ. **16**. 1598—99.) HEFELMANN.

L. Lang, *Die Einwirkung des Induktionsfunkens auf Kohlengas.* Die Versuche wurden in der Absicht angestellt, zu prüfen, wie weit sich durch die Einw. von Induktionsfunken auf Leuchtgas eine Vermehrung des Volums des Gases ergebe, und ob dabei eine erhebliche Verminderung der Leuchtkraft eintrete. Die Verss. wurden im kleinen Maſsstabe unter Anwendung der von vier Bunsenelementen mit Hilfe eines Induktionsapparates gelieferten Funken angestellt; die Funken sprangen zwischen Platin, teilweise zwischen Kohleelektroden über; zur Absperrung diente in einigen Verss. Quecksilber, in anderen W. Die Verss. wurden fortgesetzt, bis das Volum des Gases nicht mehr zunahm. Es ergab sich immer eine Vermehrung des Gasvolums um 20—60, durchschnittlich um etwa 30 %. Diese Vermehrung rührte hauptsächlich vom Wasserstoff her, auch CO_2, CO und Sauerstoff nahmen zu, das Methan nahm um etwa 80 % ab. Auffallend war, daſs die durch Absorption mit Bromw. bestimmten schweren KW-stoffe unter der Einw. des Funkens eine Zunahme von etwa 100 % erfuhren. Es rührte dies von einer erheblichen Vermehrung des Acetylengehaltes her. Die Zunahme des Sauerstoffes erklärt sich teilweise durch eine Zers. von Wasserdampf, teilweise durch das Eindringen von Luft; daſs letzteres stattfand, ergab auch die Verdoppelung des Stickstoffgehaltes während der Verss. Die Leuchtkraft des der Einw. des Funkens ausgesetzten Gases hatte abgenommen; der durch die Volumvermehrung entstandene Vorteil ist für praktische Zwecke nicht groſs genug, um die Verminderung der Leuchtkraft auszugleichen. (Gas **35**. 553—55. 578—81. Bremen.) BODLÄNDER.

Zum Aufkleben *von Etiketten auf Weiſsblechdosen* empfiehlt der „Chemiker und Drogist" ein sirupdicke Lsg. von Wasserglas oder einen gewöhnlichen, mit etwas Leim und 10 % Terpentin versetzten Roggenmehlkleister. Auch Dextrinlsg. mit 5 % Glycerin unter Zusatz von etwas Aluminium sulfuricum, und zwar 400 Dextrin, 10 Glycose, 400 W., 10 Aluminium sulfuricum, 200 W.; beide Lsgg. werden gemischt, erwärmt bis klar geworden und 30 Glycerin zugesetzt. (BIGw. **24**. 508—9.) ARENDT.

Patente.

W. und **W. F. S. Chenhall**, Bristol, *Methode zum Festmachen von Mineralölen.* 600 Teile des Mineralöls werden mit 300 Teilen geschmolzenen oder gelösten Ätznatrons, 10 Teilen Chlorcalcium u. 90 Teilen Harz erhitzt. Die M. wird dabei fest und kann zur Verwendung als Brennmaterial oder für den Transport in beliebige Formen gebracht werden. (EP. 4446. 12/3. 91.; JSI. **11**. 670.) BODL.

A. Longsdon, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Wassergas und Trennung des Gasgemisches.* Gegen die Verwendung des Wassergases für häusliche Zwecke ist der hohe Gehalt an Kohlenoxyd ein Haupteinwand. Wenn man aber die Kohle vor dem Glühen mit einer Pottaschelsg. behandelt, kann die Temperatur, bei welcher es durch Wasserdampf zersetzt wird, sehr niedrig gehalten werden, und es erfolgt nur die Rk.:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 4H.$$

Die Analyse eines auf diesem Wege aus Torfkoks erhaltenen Gases ergab:

CO_2	CO	H_2	KW-stoff	N_2	O_2
26,4	1,2	62,0	2,3	6,5	1,5 %

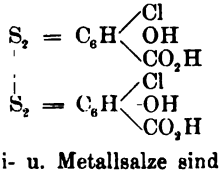
Um das Gas von CO_2 zu befreien, leitet man es über Koks, welcher mit Sodalsg. befeuchtet wird. Die Soda bildet dabei Dicarbonat und kann durch Erhitzung

regeneriert werden, wobei man CO_2 erhält, die für technische Zwecke verwendet werden kann. Auch Kalk, der auf Rotglut erhitzt ist, kann zur Absorption der CO_2 benutzt und durch Behandlung mit Wasserdampf regeneriert werden. Das erhaltene Gas besteht nach der Reinigung fast nur aus CO_2. (EP. 8426. 4/5. 92.; JSI. **11**. 671.) BODL.

H. de Mosenthal, A. G. Salamon und **J. J. Hood**, London, *Verbesserungen in Explosivstoffen.* Weldonschlamm wird gewaschen und getrocknet und absorbiert dann das $2^1/_2$—3fache seines Gewichtes an Nitroglycerin. Das an Stelle von Dynamit verwandte Präparat soll wegen des disponiblen Sauerstoffes des Weldonschlamms heftigere Explosivkraft besitzen. — An Stelle von Schwefel in solchen Explosivstoffen, welche diesen enthalten, kann man ebenfalls getrockneten Weldonschlamm verwenden, der zuerst H_2S und darauf Luft absorbiert hat und infolge dessen von feinverteiltem S durchdrungen ist. (EP. 13 038. 31/7. 91.; JSI. **11**. 773.) BODL.

W. H. Higgin, Bolton, *Verwertung der Abfalllauge vom Kochen des Espartograses und ähnlicher Laugen.* Man dampft zur Trockne und erhitzt auf 400°. Man erhält dadurch eine poröse Kohle mit 15% Natriumacetat, welches ausgelaugt wird. Darauf wird weiter verascht, wodurch Soda erhalten wird. Wenn man zur Gewinnung des Acetats zu wenig erhitzt, so entsteht eine geringere Menge, und das Prod. ist unrein; bei stärkerer Erwärmung wird das Acetat zerstört. (EP. 13 409. 8/8. 91.; JSI. **11**. 771.) BODL.

F. v. Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von Tetrathiodichlordisalicylsäure.* Bei der Einw. von 4 Molekülen S_2Cl_2 auf 2 Moleküle Salicylsäure erhält man Tetrathiodichlordisalicylsäure von der Zus.:



Die Darstellung geschieht in der Weise, daſs man 27,6 kg Salicylsäure mit 55 kg Chlorschwefel langsam unter Rühren auf 120° u. schlieſslich auf 140° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Die dunkelgelbe M. wird in Soda gelöst und das Filtrat mit Säure gefällt; die Thiosäure scheidet sich als rotgelbes Harz ab. Die Alkalisalze derselben sind ll. in W., die Erdalkali- u. Metallsalze sind stark gefärbte, in W. unl. Ndd. Die freie Säure erweicht bei 150° und ist bei 160° völlig geschmolzen. Sie dient als Antiseptikum. (Pbl. **13**. 797. DRP. 64 347. 11/3. 91.)

R. Vidal, Paris, *Darstellung von Aminen der fetten und aromatischen Reihe aus Alkoholen durch Phospham.* Durch Einw. von Phospham auf die Alkohole der Fettreihe, die Phenole oder die Naphtole entsteht einerseits Phosphorsäure, andererseits ein Amin.

Das Verf. wird in der Weise ausgeführt, daſs man bei einer Temperatur von 225—250° Dämpfe von Alkoholen über Phospham streichen läſst. Besser verläuft die Rk., wenn man Phospham und A., bezw. Phenol oder Naphtol im geschlossenen Gefäſs auf etwa 225° erhitzt. Man erhält primäres Amin-m-phosphat und eine alkoh. Lsg. des entstandenen sekundären Amins, die durch Filtrieren von jenem getrennt wird. Auf Zusatz von Alkali erhält man die freien Basen.

Es wurden auf diese Weise Monomethyl- (bezw. äthyl-)amin, Dimethyl- (bezw. äthyl-)amin, Diphenylamin und Dinaphtylamin dargestellt. (Pbl. **13**. 797. DRP. 64 346. 5/3. 91.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Camphocarbonsäure aus Campher.* Während die Darst von Borneol und von Camphocarbonsäure nach der Vorschrift von BAUBIGNY (Zeitschr. f. Ch. 1868, S. 482) stets sehr mangelhafte Ausbeuten ergab, können nach dem vorliegenden Verf. beide Körper in kurzer Zeit und in beliebigen Quantitäten erhalten werden. Dasselbe unterscheidet sich von dem von BAUBIGNY angegebenen durch zweckentsprechende Vermehrung der Natriummenge und ferner wesentlich dadurch, daſs nicht erst erhitzt wird, bis alles Natrium in Lsg. gegangen, sondern direkt Kohlensäure eingeleitet wird, wodurch der Prozeſs auſserordentlich beschleunigt und die Ausbeute qualitativ und quantitativ eine vorzügliche wird. Bezüglich der chemischen Vorgänge unter diesen Verhältnissen sei auf die Ausführungen in der Patentschrift verwiesen. (Pbl. **13**. 694. DRP. 63 534. 21/3. 91.)

L. Nordheim, Hamburg, *Darstellung von Campher auf künstlichem Wege.* Durch das aus dem Rohterpentin dest., im flüssigen Zustande befindliche Terebenthen läfst man Chlorwasserstoffgas streichen, so dafs eine Chlorwasserstoffverb. entsteht. Die letztere wird in bekannter Weise von ihrer flüssigen Isomere getrennt u. gereinigt und hierauf mit einem Alkalicarbonat in einem Destillationsapparat bis auf ungefähr 120° C. erhitzt, damit sich Campher bildet. Der letztere wird dabei in hinreichend reinem Zustande gewonnen, um in Dampfform der Einw. von Ozon oder ozonisierter Luft unterworfen werden zu können, so dafs das Camphen, $C_{10}H_{16}$, in Campher, $C_{10}H_{16}O$, umgewandelt wird. Der so gebildete Campher wird dann in passende Formen komprimiert oder geschmolzen oder der gewöhnlichen Sublimation unterworfen. (Pbl. **13**. 856. DRP. 64 180. 23/12. 90.)

J. Ch. Lawson, London, *Gewinnung von Sauerstoff aus Luft.* Bei den auf die Darst. von Sauerstoff aus Luft und solchen Stoffen gerichteten Verf., die Sauerstoff bei niederer Temperatur aufzunehmen und bei höherer Temperatur abzugeben vermögen, wird die Luft vor Eintritt in die betreffenden Apparate auf eine der bekannten Weisen ozonisiert. (Pbl. **13**. 695. DRP. 63 931. 22/10. 91.)

P. R. Vicomte de Lambilly, Nantes, *Darstellung von Cyanalkalien, bezw. Erdalkalien.* Das Verf. besteht darin, dafs wasserfreies Alkali- oder Erdalkalioxyd unter Überleiten von Luftstickstoff und möglichst wasserstoffarmem Leuchtgas auf Weifsglut erhitzt wird, wodurch sich unter Zerfall der in dem Leuchtgase vorhandenen KW-stoffe das betreffende Cyanid bildet. Demzufolge setzt das Verf. sich aus folgenden Prozessen zusammen:

1. Gewinnung des Stickstoffs. Luft wird durch Überleiten über auf Rotglut erhitztes Kupfer seines Sauerstoffgehalts beraubt und der entweichende Stickstoff in einem Gasbehälter gesammelt.

2. Herstellung von kohlenstoffreichem Leuchtgase. Leuchtgas läfst man über das im vorigen Prozefs gewonnene und auf Rotglut erhitzte Kupferoxyd streichen. Dadurch zerfallen die in dem Gase vorhandenen KW-stoffe, besonders Methan und Äthylen, in ein kohlenstoffreicheres Gemisch von Äthylen und Acetylen und andererseits in Wasserstoff, der sich nebst dem ursprünglich vorhandenen Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds zu W. verbindet. Das erhaltene Gasgemisch wird über eine Kalkmasse geleitet, um es zu trocknen u. ihr die noch anhaftenden Spuren von Kohlensäure zu entziehen. Das reduzierte Kupfer dient aufs neue zur Gewinnung von Stickstoff.

3. Herstellung des wasserfreien Alkalis oder bezw. Erdalkalis. Die getrockneten Carbonate des Kaliums, Natriums oder Bariums werden mit Kohle und Kalk innig vermischt und in einem horizontalen oder vertikalen Cylinder, der an einem Ende luftdicht geschlossen und am anderen Ende mit einer Saugpumpe in Verb. steht, in einem Ofen zur Rotglut erhitzt. Das sich bildende Kohlenoxydgas wird abgesaugt und event. zu Heizzwecken benutzt.

4. Gewinnung des Cyanids. Über das auf Weifsglut erhitzte Oxyd leitet man unter einem leichten Druck einen Strom von Stickstoff u. dehydrogenisiertem Leuchtgas, beides ungefähr zu gleichen Teilen gemischt. Diese Operation kann in demselben Cylinder vorgenommen werden, in welchem die Reduktion des Carbonats bewirkt wurde. Der zu cyanierenden Mischung kann man noch vorteilhaft Eisen-, Nickel- oder Kobaltgranalien beifügen, die einerseits unter Einw. der Wärme die KW-stoffe zersetzen und andererseits, da ihre Wärmeleitungsfähigkeit höher als die der Kohle und des Alkalis ist, zur rascheren Erhitzung der letzteren beitragen und somit den Cyanierungsprozefs beschleunigen. Um aus dem Cyanid Ammoniak zu gewinnen, genügt es, die M. mit W. zu tränken und sie in einem Destillationsapparat zu erhitzen. Die zurückbleibende M. wird mit gepulverter Kohle vermischt und wieder in den Cyanierapparat gebracht. (Pbl. **13**. 757. DRP. 63 722. 15/11. 90.)

Th. v. Dienheim, Baden, Schweiz, *Apparat zur Darstellung von Bariumhyperoxyd aus Bariumcarbonat.* Die vollständige Umwandlung des kohlensauren Baryts in reinen, wasserfreien, zur Umwandlung in Bariumhyperoxyd tauglichen Baryt geschieht auf die Weise, dafs man ihn mit der theoretisch nötigen Menge Kohle vermischt und glüht. Die der Umwandlung schädlichen Gase (Kohlensäure, Sauerstoff), welche entweder vom eigentlichen Prozefs der Entcarbonisierung herrühren oder von aufsen eindringen, werden entweder durch Einblasen eines inerten reinen und heifsen

Gases entfernt oder dadurch unschädlich gemacht, dafs man der M. von dieser leicht zu trennende Kohlestücke zusetzt oder die Retortenwand mit solchen auskleidet. (Pbl. **13**. 879. DRP. 64 349. 19/9. 91.)

E. W. Dahl, New-York, V. St. A., *Darstellung von Bleiweifs.* Metallisches Blei wird nach einander der Einw. von verd. Essigsäure und Luft ausgesetzt und hierauf nochmals mit verd. Essigsäure behandelt, wodurch eine gemischte Lsg. von basisch essigsaurem und neutral essigsaurem Bleioxyd entsteht. Aus dieser Lsg. wird alsdann durch Zusatz von kohlensaurem Alkali basisch kohlensaures Bleioxyd niedergeschlagen. (Pbl. **13**. 856. DRP. 64 183. 12/5. 91.)

E. Odernheimer, Stuttgart, *Färben und Bedrucken von Textilfasern, Gewebe, Haaren und Federn mit Goldsalzen.* Das Verf. besteht darin, dafs man mit Goldlsg. getränkte oder mit Hilfe eines Verdickungsmittels mit Goldlsg. bedruckte Textilfasern dem Drucke heifser Walzen unterwirft, oder dafs man zuerst das Gold durch ein Reduktionsmittel, z. B. Oxalsäure, Phosphorwasserstoff, Wasserstoff aus der Textilfaser niederschlägt und dann die heifsen Walzen anwendet, wobei sowohl einfarbige, als auch gemusterte Stoffe erzeugt werden können und ferner je nach der Konzentration der angewandten Goldlsg. und dem Grade des Erwärmens in den verschiedensten Nuancen von Grau, Purpur oder Goldfarbe mit Metallglanz. Diese Färbungen sind licht-, säure- und alkalibeständig. (Pbl. **13**. 849. DRP. 63 842. 18/12. 90.)

D. A. Rosenstiehl, Paris, *Überführung der Disazofarbstoffe aus Azoxyanilin in Trisazofarbstoffe, welche sich vom Diamidooxyazobenzol ableiten.* In ähnlicher Weise wie Azoxybenzol und Azoxy-o-toluidin bei der Einw. von konz. Schwefelsäure verändert werden, erleiden auch die Azoxyfarbstoffe unter diesen Umständen eine Umwandlung, wobei deren Eigenschaften erheblich verändert werden. Eine Sulfurierung findet bei diesem Verf. nicht statt. Diese neuen Farbstoffe stammen von einem Oxyazoamin ab. Zur Verwendung kommen die in den Patenten Nr. 44 045 u. 56 456 beschriebenen Farbstoffe aus m-Azoxyanilin, m-Azoxy-p-toluidin, p-Azoxyanilin mit Naphtolsulfosäuren. Die daraus dargestellten Farbstoffe färben orangerot bis blau. (Pbl. **13**. 708. DRP. 63 567. 12/7. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines blauen direkt färbenden Disazofarbstoffes aus Dianisidin und Dioxynaphtalinmonosulfosäure.* Als wertvoller blauer Disazofarbstoff hat sich die Kombination aus der Tetrazoverb. des Dianisidins mit der im Patent Nr. 42 261 beschriebenen Dioxynaphtalinmonosulfosäure erwiesen. Die Darst. derselben erfolgt nach dem im Patent Nr. 57 166 beschriebenen Verf. Der Farbstoff l. sich in W. mit rein blauer Farbe, die durch Soda und Ammoniak nicht verändert wird. Er färbt Baumwolle im alkal. Seifenbad rein blau. In konz. Schwefelsäure l. sich der Farbstoff mit grünlichblauer Farbe. (Pbl. **13**. 708. DRP. 63 597. 14/7. 91. — Zus.-Pat. zu 57 166. 20/8. 89.; C. **91**. II. 511.)

Notizen.

L. Jawein. *Über den Rückgang der Leuchtgasfabrikation in St. Petersburg.* (ChZ. **16**. 419.)

K. Walter, *Technische Notizen aus Italien.* (ChZ. **16**. 418.)

E. Nickel, *Beiträge zur geometrischen Krystallographie. Mit 1 Fig.* (ZKr. **19**. 340—51. 1/9. 91. Berlin.

V. Goldschmidt, *Über Krystallzeichnen. Mit 8 Figg.* (ZKr. **19**. 352—56. 1/9. 91. Berlin.)

L. Sohnke, *Die Struktur der optisch drehenden Krystalle. Mit 1 Tafel und 13 Figg.* (ZKr. **19**. 529—59. 4/12. 91. München.) N.

A. Schönfliess, *Krystallsysteme und Krystallstruktur. Mit 73 Figg.* (637. Sten. 91. Leipzig.) N.

Schlufs der Redaktion: den 29. November 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. Nr. 25. 21. Dezember.

Organische Chemie.

H. N. Stokes, *Über die katalytische Wirkung von Aluminiumchlorid auf Kieselsäureäther.* Wenn man Aluminiumchlorid mit *Trichlorkieselsäureäthyläther*, $SiCl_3(OC_2H_5)$, bei Zimmertemperatur stehen läfst, so entsteht *Äthylchlorid*. Bei mäfsigem Erwärmen verdickt sich die M., wird schliefslich fest und das angewandte Aluminiumchlorid destilliert über. Durch gewichtsanalytisch verfolgte Verss. wurde festgestellt, dafs kleinste Mengen $AlCl_3$ genügen, den gesamten Äther zu zersetzen, u. dafs kein $AlCl_3$ dabei verbraucht, resp. an Si gebunden wird. Die Wirkung ist also eine rein katalytische nach der Gleichung[1]:

$$SiCl_3OR + xAlCl_3 = SiOCl_2 + RCl + xAlCl_3,$$

wobei vielleicht Zwischenrkk. stattfinden wie die folgenden:

$$SiCl_3OR + AlCl_3 = SiCl_3OAlCl_2 + RCl,$$
$$SiCl_3OAlCl_2 + SiCl_3OR = SiCl_3.O.SiCl_2OR + AlCl_3,$$
$$SiCl_3.O.SiCl_2OR + AlCl_3 = SiCl_3.O.SiCl_2.O.AlCl_2 + RCl.$$

Die Rk. setzt sich weiter fort, und dabei bildet das Silicium immer komplexere Moleküle, die der Zus. $(SiOCl_2)_x$ zustreben, aber wegen der immer zunehmenden Zähflüssigkeit der Masse diese Grenze nicht erreichen und Alkylreste zurückhalten. Dafs in Wirklichkeit sich solche Moleküle bilden, die Aluminium enthalten, geht aus den folgenden Verss. hervor.

Monochlorkieselsäureäthyläther, $SiCl(OR)_3$, wird schon durch eine geringe Menge $AlCl_3$ umgesetzt, wobei Äthylchlorid und Äthyläther entstehen, aber das angewandte $AlCl_3$ wird am Schlufs nicht vollständig wiedergewonnen, sondern bleibt als Al_2O_3 oder $AlCl_3$ an Si gebunden. Eine geringe Menge $AlCl_3$ bewirkt die Bildung von Äthylchlorid und Äthyläther etwa in den der Gleichung:

$$SiCl(OR)_3 + xAlCl_3 = SiO_2 + RCl + R_2O + xAlCl_3$$

entsprechenden Mengen; aber die Rk. verläuft, abgesehen davon, dafs das Al an Si gebunden bleibt, bei gröfseren Mengen $AlCl_3$ nicht ebenso, vielmehr nimmt die Menge des Äthyläthers dann zu, und die des Äthylchlorids nimmt ab. Ist das Verhältnis $Si : Al > 3 : 2$, so entstehen RCl und R_2O etwa nach den Gleichungen:

$$20SiCl(OR)_3 + 2AlCl_3 = (SiO_2)_{20}(Al_2O_3) + 26RCl + 17R_2O,$$
$$6SiCl(OR)_3 + 2AlCl_3 = (SiO_2)_6(Al_2O_3) + 12RCl + 3R_2O.$$

Ist $Si : Al = 3 : 2$, so bildet sich kein Ä. R_2O mehr, sondern es erfolgt die Rk.:

$$3SiCl(OR)_3 + 2Al_2Cl_3 = (SiO_2)_3(Al_2O_3) + 9RCl.$$

Bei noch mehr $AlCl_3$, z. B. bei dem Verhältnis $S : Al = 3 : 3$ bleibt etwas $AlCl_3$ unverändert nach der Gleichung:

$$3SiCl(OR)_3 + 3AlCl_3 = (SiO_2)_3(Al_2O_3) + AlCl_3,$$

und ein solches Verhalten liefs sich experimentell nachweisen. Indessen wird nicht die der Gleichung entsprechende Menge $AlCl_3$ unverändert wieder gewonnen, da auch

[1] R bedeutet immer C_2H_5.

Nebenreaktionen erfolgen, durch die $AlCl_2$- oder AlCl-Reste an Silicium gebunden werden. Die katalytischen Wirkungen sehr kleiner Mengen $AlCl_3$ auf den Monochlorkieselsäureäther wird dadurch erklärt, daſs das Chlor, welches an Silicium gebunden ist, wegen der gröſseren Verwandtschaft des Si für O Al_2O_3 in $AlCl_3$ teilweise umwandelt und dadurch letzteres für weitere Einw. regeneriert. Vielleicht kann $AlCl_3$ in rein katalytischer Weise die Übertragung von Cl, welches an Si gebunden ist, an Alkyl vermitteln.

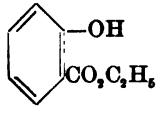
Die Verss. mit *Dichlorkieselsäureäther*, $SiCl_2(OR)_2$, gaben, vielleicht wegen Unreinheit des Materials, keine befriedigenden Resultate. Bei der Rk. von $AlCl_3$ mit *Tetraäthylsilikat*, $Si(OC_2H_5)_4$ entsteht viel Äthyläther neben Äthylchlorid; es ist ferner eine gröſsere Menge $AlCl_3$ nötig um das Produkt dickflüssig zu machen, und das $AlCl_3$ wird bei der Rk. verbraucht, u. nur bei Anwendung von sehr viel $AlCl_3$ kann ein Teil wieder abdestilliert werden. Die Wirkung des $AlCl_3$ ist also hier keine katalytische. Wenn das Verhältnis von Si : Al in den angewandten Substanzen 3 : 1 ist, erfolgt die Rk. angenähert nach der Gleichung:

$$6Si(OR)_4 + 2AlCl_3 = (SiO_2)_6(Al_2O_3) + 6RCl + 9R_2O.$$

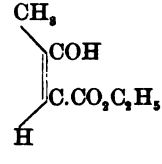
Bei einer geringen Verminderung des $AlCl_3$ im Ausgangsmaterial bleibt immer ein Teil des Kieselsäureäthers unverändert. Während bei dem Monochloräther 1 Al auf 150 Si die ganze M. umwandelte, bewirkt eine solche Beimengung von $AlCl_3$ zum Kieselsäureäther gar keine Rk. Die Ursache muſs darin gesucht werden, daſs im ersten Falle durch das Chlor, das an Si gebunden ist, $AlCl_3$ immer regeneriert wird, während bei dem chlorfreien Kieselsäureäther eine solche Regenerierung unmöglich ist. — Ähnlich, aber bei weitem schwächer wie $AlCl_3$ wirkt *Ferrichlorid* auf die Kieselsäureäther. *Zinkchlorid* ist ohne Einw. (AmCh. **14**. 438—54. Oktober. Geological Survey. Washington. [1/8.].) BODLÄNDER.

Paul C. Freer, *Einige Reaktionen mit Acetessigester und mit Salicylsäureester*, Unter den Gründen, die NEF (**92**. I. 20) dafür angeführt hat, daſs Natriumacetessigester bei der Rk. mit Halogenen und mit Halogenalkylen der Säurechloride zuerst ein Additionsprodukt bildet, findet sich auch der, daſs die Verbb. des Acetessigesters mit Blei, Kupfer oder Quecksilber nur sehr schwierig mit Jodmethyl reagieren. Wenn ein direkter Ersatz des Metalls durch das Alkyl stattfände, müſste dasselbe mit den Salzen der Schwermetalle noch leichter vor sich gehen. Der Vf. zeigte aber, daſs der Salicylsäureäther, dessen Konstitution I der des Acetessigesters II analog ist, wenn letzteres eine ungesättigte Hydroxylverb. ist, mit Benzoylchlorid, Methyl- und

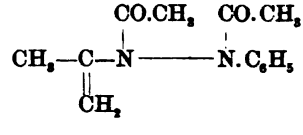
I



II



III



Äthyljodid leicht reagiert, wobei das substituierende Radikal an Sauerstoff gebunden ist. Das geht daraus hervor, daſs dasselbe beim Verseifen leicht abgespalten wird, es ist also die Theorie der Addition in diesem Falle ausgeschlossen. Ferner reagiert auch Kupfersalicylsäureäther mit den Alkyl- oder Säurehaloïden nicht.

Natriumsalicylsäureäther wurde durch Einw. von Natrium auf eine Lsg. von Salicylsäureäther in Toluol dargestellt. Es ist dem Natriumacetessigester sehr ähnlich und wird durch W. teilweise hydrolysiert. Bei der Einw. von Brom in Chloroformlsg. entsteht nach den Gleichungen:

$$C_6H_4CO_2C_2H_5ONa + 4Br = C_6H_2Br_2CO_2C_2H_5ONa + 2HBr,$$
$$2C_6H_4CO_2C_2H_5ONa + 2HBr = 2C_6H_4CO_2C_2H_5OH + 2NaBr.$$

Dibromsalicylsäureäther, F. 100—101°, und *Salicylsäureäther*. Aus dem Dibromäther wurde die freie Säure identisch mit der m-m-Dibromsalicylsäure erhalten. Bei der Einw. von Brom auf reinen Salicylsäureäther entsteht kein Dibrom-, sondern ein *Monobromsalicylsäureäther*, F. 49—50°, dessen freie Säure, die bei 165—166° schm. *m-Bromsalicylsäure* ist. Trockner Natriumsalicylsäureäther reagiert mit Benzoylchlorid sehr leicht u. in der Kälte zu *Benzoylsalicylsäureäther*, F. 79—80°, der durch alkoh. Kali leicht verseift wird. Schwieriger reagiert Natriumsalicylsäureäther mit Methyl- und Äthyljodid, welche Einw. nur beim Erwärmen der alkoh. Lsg. vor sich geht. Die Äther werden leicht verseift. Mit Acetylchlorid bildet Salicyläther den leicht verseifenden *Acetylsalicylsäureäther*, ein Öl vom K. 272°. Wenn Acetessigester eine Hydroxylverb. wäre, wäre es unerklärlich, weshalb es nicht ebenso leicht, wie Salicylsäureäther mit Acetylchlorid reagieren sollte.

Als Hauptgrund für die Auffassung des Acetessigesters als β-Hydroxykrotonsäureäther führt Nef die Entstehung von β-Phenylhydrazokrotonsäureäther bei der Einw. von Phenylhydrazin an und als Beweis für die Konstitution dieses Körpers, daſs er bei Behandlung mit Acetylchlorid eine Substanz bildet, der Nef die Formel III zuschreibt. Denselben Körper hat auch der Vf. bei der Einw. von Phenylhydrazinhydrochlorid auf Acetessigester erhalten. Der Körper hat die Zus. $C_{12}H_{14}N_2O$ und denselben K. wie die Substanz von Nef. Der Körper läſst sich zur Krystallisation bringen, und dasselbe gelang dem Vf. mit der Substanz von Nef; F. des Körpers ist 36°. Mit Methyljodid giebt die Substanz leicht einen dicken Sirup, der wie Antipyrin in W. l. ist. Der Körper enthält also noch mindestens eins von den Wasserstoffatomen, welche im Phenylhydrazin an Stickstoff gebunden sind. Wiewohl also der von Nef erbrachte Beweis falsch ist, glaubt der Vf. doch, daſs das erste Prod. der Einw. von Phenylhydrazin auf Acetessigester β-Hydrazokrotonsäureäther ist.

Wenn Acetessigester die Konstitution von β-Hydroxykrotonsäureäther hätte, müſste es Bromwasserstoff addieren können. In der That gelang es, bei Behandlung des Ä. mit genau der berechneten Menge trockenen HBr-Gases ein Öl zu erhalten, welches auch nach häufigem Schütteln mit W. nicht seinen ganzen HBr abgiebt. Wenn dieses Öl wirklich ein Additionsprodukt ist, ist es jedenfalls sehr zersetzlich. Der Vf. neigt aber mehr dazu, es für eine Lsg. von HBr in Acetessigester zu halten. (AmCh. **14**. 407—22. Univ. of Michigan. Oktober.) Bodländer.

Ervin E. Ewell, *Die Kohlehydrate der Kaffeebohnen*. Durch Extraktion der mit Ä. erschöpften Bohnen mit 75%igem A. wurden 6,24—6,34% *Rohrzucker* aus Kaffeebohnen erhalten. Der wasserunl. Teil des Kaffees gab bei Dest. mit HCl, D. 1,06, 4,2—4,6% Furfuraldehyd entsprechend 8—10% einer Pentose (Xylose oder Arabinose). Durch Extraktion des unl. Teils der Kaffeebohnen mit 5%iger Natronlauge und Fällung mit A. wurde eine gummiartige Substanz erhalten, die nach Inversion mit 5%iger H_2SO_4, 74,2% Dextrose lieferte, bei Dest. mit Salzsäure 13% Furfuraldehyd, bei Oxydation mit HNO_3 18,7% Schleimsäure und beim Verascheu 0,84% Asche. Der Gummi enthält also eine Galaktose- und eine Pentosegruppe. Mannose wurde in dem Kaffee nicht aufgefunden. (AmCh. **14**. 373—76. Oktober. Dept. of. Argiculture. [22/6.].) Bodländer.

Charles C. Blackshear, *Untersuchungen über die Sulfonphtaleïne*. II. *Dioxybenzoylbenzolsulfosäure und Sulfonfluorescein*. (Vgl. Remsen und Linn **89**. II. 179.) Aus dem im Saccharin enthaltenen Benzoylsulfinid wurde das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoësäure und daraus durch Erhitzen mit Resorcin das Ammoniumsalz der *Dioxybenzoylbenzolsulfosäure* dargestellt. Dieses wurde durch Erhitzen mit Glätte in ein Gemisch basischer Bleisalze übergeführt, welche in wss. oder essigsaurer Lsg.

durch H_2S zers. wurden. Die freie Säure, $C_{13}H_{10}O_6S$, krystallisiert mit 3 Vol. W., ihr Bariumsalz mit 6, ihr Calciumsalz mit 4, ihr Bleisalz mit 7, ihr Silbersalz mit 2 Mol. W. Die Darst. eines Ä. oder eines Acetylderivates der Säure gelang nicht, ebensowenig konnten die beiden aus dem Resorcin stammenden Hydroxylgruppen bei der Einw. von PCl_5 durch Chlor ersetzt werden. Es entstand ein Säurechlorid, welches sich mit W. zersetzte. Bei der Einw. von konz. HNO_3 zerfällt die freie Säure in Styphninsäure und o-Sulfobenzoësäure. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 180 bis 190° entsteht o-Sulfobenzoësäure und ein dunkelfarbiges Prod., welches sich in Ätzkali mit Fluoreszenz löste, aber eine andere Zus. als das Sulfofluoresceïn zeigte, dem es sehr ähnlich ist. In Ätzkali unl. ist ein braunschwarzes Pulver mit 7,6% Schwefel, welches ebensowenig wie das vorige Prod. genau untersucht wurde. Beim Erhitzen von Dioxybenzoylbenzolsulfosäure für sich auf 160—180° wurde *Sulfofluoresceïn*, $C_{19}H_{10}O_6S + H_2O$, erhalten. (AmCh. **14**. 455—73. Johns Hopkins University. Oktober.) Bodländer.

Edward H. Rennie und **G. Goyder jun.**, *Die Harze von Ficus rubiginosa und Ficus macrophylla.* De la Rue und Müller haben im Jahre 1859 das Harz von Ficus rubiginosa untersucht und darin unter anderem eine in warmem A. ll. weifse, krystallinische Substanz aufgefunden, der sie die Zus. $C_{20}H_{16}O_2$ zuschrieben, und welche bei der Verseifung Essigsäure und einen A. bildet, den sie *Sykocerylalkohol* nannten. Die Vff. haben den frischen Saft von Ficus rubiginosa untersucht u. daraus keine krystallinische Substanz erhalten. Aus dem trocknen Harz von Ficus rubiginosa und von Ficus macrophylla extrahierten sie mit h. A. eine bei 120—121° schm. Substanz, die mit der von De la Rue und Müller identisch zu sein scheint, aber die Zus. $C_{34}H_{56}O_2$ (oder $C_{34}H_{54}O_2$) besitzt. Bei der Verseifung entsteht daraus Essigsäure und der bei 114° schm. Körper $C_{32}H_{54}O$. Die Menge desselben entspricht der Gleichung:

$$C_{34}H_{56}O_2 + NaOH = C_{32}H_{54}O + CH_3.CO_2Na.$$

Die kryoskopische Unters. des Verseifungsproduktes in Eisessiglsg. bestätigte die angegebene Formel. (JCh. **61**. 916—21. Nov. Adelaide.) Bodländer.

Physiologische Chemie.

James Leicester, *Wirkung des elektrischen Stromes auf das Wachstum von Samen.* (Vgl. **92**. I 486). Die Einw. kann am besten an den Samen von Lactuca gezeigt werden. Auf das Wachstum der fertigen Pflanzen, nach Verbrauch der in den Samen enthaltenen Reservestoffe scheint der elektrische Strom ohne Einw. zu sein. (ChN **66**. 199.) Bodländer.

Berthelot, *Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroben.* Nachdem die Thatsache der Fixierung selbst sicher gestellt ist, handelt es sich um die Art und Weise, wie diese Fixierung geschieht. Da Vf. der Ansicht war, dafs die Verwendung möglichst einfacher Nährstoffsubstrate bei der Bearbeitung dieser Frage vorteilhaft sein würde, so benuzte er Humussäure, und zwar zum Teil natürliche mit einem Gehalte von 3,61% N, zum Teil künstliche, die, aus Zucker dargestellt, nur Spuren von N enthielt. Von dieser Humussäure wurden allemal 5 g in ein grofses Glasgefäfs gebracht, mit W. angefeuchtet und dann mit 2 ccm eines W. infiziert, in dem sich bei schwacher Beleuchtung grünliche Organismen entwickelt hatten. Die Flaschen wurden dann luftdicht geschlossen und blieben bei gewöhnlicher Temperatur und am diffusen Tageslichte ungefähr 4 Monate stehen. In allen Flaschen hatten sich während dieser Zeit farblose mikroskopische Organismen der verschiedensten Art entwickelt, und es hatte sich durch eine chemische und physiologische Oxitation der

Humussäure viel CO_2 gebildet. Das Trockengewicht der in den Flaschen befindlichen Humussäure hatte dementsprechend etwas abgenommen, und der N-Gehalt hatte zugenommen, und zwar bei der natürlichen Humussäure bei einem Vers. um 6%, bei dem zweiten Vers. um 9% des ursprünglich vorhandenen N. Die Humussäure hatte also den Mikroben als Nährstoff gedient. Die Humussäure enthielt weder zu Anfang, noch zu Ende des Vers. Nitrate, sondern zu Ende nur eine Spur von ammoniakal. N oder einer Substanz, die leicht NH_3 liefert.

Bei einem anderen Vers. blieb dieselbe natürliche Humussäure ziemlich ein Jahr in dem Gefäfse, wobei durch dasselbe zu verschiedenen Malen ein ungereinigter Luftstrom mit Stäubchen aus der Umgebung hindurchgeleitet wurde. Es hatten sich spontan grünliche und farblose Organismen entwickelt, und der N-Gewinn betrug 30,3% des anfänglichen N-Gehaltes. Dieser Gewinn ist gröfser als bei den früheren Verss., entweder wegen der längereren Dauer des Vers. oder wegen der aktiveren Natur der Organismen. Der Stickstoffgewinn bei zwei anderen Verss. mit künstlicher, fast N-freier Humussubstanz war sehr gering und betrug nur etwa 2,5 mg. Wahrscheinlich ist die aschefreie und N-freie künstliche Humussäure ein ungenügender Nährstoff für die Mikroben. (Cr. **115**. 569—74. [24/10.*].) SACHSSE.

Manfred Bial, *Das diastatische Ferment des Blutes.* Nachdem Vf. in einer früheren Arbeit (**92**. II. 82) die Anwesenheit eines diastatischen Fermentes im Blutserum von Hund und Rind sichergestellt hat, zeigt derselbe jetzt, dafs auch das menschliche Blut in allen Fällen eine zuckerbildende Wirkung besitzt. Vergleicht man aber die durch dasselbe erhaltenen Zuckerwerte mit denen, welche unter gleichen Bedingungen mit Tierblut erhalten werden, so ergiebt sich die Thatsache, dafs das menschliche Blut bei weitem schwächer diastatisch wirkt als das gewisser Tiere. Dieser nicht unbedeutende quantitative Unterschied in der saccharifizierenden Wirkung beim Menschen- und Tierblute liefs die Frage berechtigt erscheinen, ob das diastatische Ferment des Menschenblutes qualitativ gleichartig mit dem des Tierblutes war. Zur Entscheidung diente die Unters. der bei der Fermentation entstehenden Endprod. Bei dem Tierblute liegt die Sache ziemlich einfach. Dasselbe wandelt die Stärke annähernd vollkommen in Traubenzucker um. Man erhält nach maximaler Saccharifikation für Polarisation und Reduktion Werte, die sich nicht anders als durch die Annahme, dafs aus der Stärke Traubenzucker entstanden sei, erklären lassen. Beim menschlichen Blute kann man nicht auf so einfache Weise verfahren. Bei Anwendung der gleichen Menge dieses Blutes tritt eine völlige Umwandlung der Stärke nicht ein, die enteiweifste Fl. zeigt einen geringeren Reduktions- und einen höheren Polarisationswert, so dafs neben Zucker noch Dextrine in der Fl. vorhanden sein müssen. Die vollständige Umwandlung der Stärke durch Verwendung gröfserer Mengen Blut erzwingen zu wollen, würde wieder andere Versuchsfehler einführen.

Da man nun zweifelhaft sein konnte, ob das Ferment des Menschenblutes ebenso wirke, wie die übrigen diastatischen Fermente, also Maltose bereite, oder ob es gleichartig sei dem Fermente des Tierblutes, nämlich Dextrose bilde, so wurden aus dem durch Fermentation entstandenen Zucker die Osazone dargestellt und der N-Gehalt derselben bestimmt. Auf diese Weise liefs sich feststellen, dafs das diastatische Ferment des menschlichen Blutes, ebenso wie das des Tierblutes die Stärke in Traubenzucker umwandelt, sich also ebenfalls in seiner Wirksamkeit von den saccharifizierenden Fermenten der keimenden Gerste des Speichels und des Pankreas unterscheidet.

Bei den Tierblutarten hatte Vf. ferner schon früher nachgewiesen, dafs durch das diastatische Ferment Maltose in Dextrose übergeführt wird. Beim menschlichen Blute ist es auch hier nicht so einfach, sich über diese Frage Klarheit zu verschaffen. Um die Verhältnisse nicht zu komplizieren, müssen auch hier die zur Verwendung gelangenden Mengen klein sein im Verhältnis zu der Menge umzuwandelnder Sub-

stanz. Bei Anwendung geringer Blutmengen darf man aber für das schwachwirkende Menschenblut nur eine geringe Umwandlung von Maltose und nur eine geringe Zunahme des Reduktionsvermögens erwarten. Diese kann jedoch durch den mit dem Eiweifsen verbundenen Zuckerverlust verdeckt werden. Es ergab sich denn auch in den entsprechenden Verss., dafs eine Änderung des Reduktionsvermögens der Maltoselsg. nach Einw. des Blutes nicht nachweisbar wurde. Dagegen gab auch hier die Unters. der Osazone ein eindeutiges Resultat, sie zeigte, dafs das menschliche Blut ebenso wie das einiger Tiere die Fähigkeit besitzt, Maltose in Dextrose unzuwandeln.

Das Blut des neugeborenen Menschen hat dagegen gar keine oder nur äufserst geringe diastatische Wirksamkeit, und ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei den Perfoeten. Auch bei diesen ist die diastatische Wirkung des Blutes stets geringer als beim erwachsenen Tiere. Wenn nun solche Unterschiede in der Fermentationsstärke des Blutes von Erwachsenen und Foetus bezüglich Neugeborenen bestehen, so war zu erwarten, dafs man die allmähliche Zunahme der diastatischen Kraft des Blutes vom foetalen bis zum erwachsenen Zustande zahlenmäfsig würde verfolgen können. Vf. versuchte dies bei jungen Hunden, die aus einem Wurfe stammten. Hierbei liefs sich in der That zeigen, dafs mit zunehmendem Alter das Blut der Tiere ein immer höheres Saccharifikationsvermögen erlangte. (PAr. **53**. 156—70. 21/10. Breslau. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Pekelharing, *Über Blutgerinnung.* Im Anschluſs an seine früheren Mitteilungen (**92**. II. 835) giebt Vf. an, dafs es nicht nötig sei, um beim lebenden Tiere Blutgerinnung in den Gefäfsen zu erzielen, das Febrinferment als solches in die Blutbahn zu bringen; es ist ausreichend, eine Lsg. von Nucleoalbumin einzuspritzen, weil dasselbe im Blutplasma Kalksalze findet, mit denen es das Ferment bilden kann. Bei geringer Konzentration der Lsg. tritt keine Blutgerinnung ein, sondern auch das kurze Zeit nach der Einspritzung der Carotis entnommene Blut gerinnt viel langsamer, als gewöhnlich. Hierbei scheint der CO_2-Gehalt des Blutes von Wichtigkeit zu sein. Die Gerinnung des Blutes von Hunden, denen kurze Zeit vorher Pepton eingespritzt ist, bleibt ebenfalls aus; die hierbei auftretenden Vergiftungserscheinungen sind auf die Ggw. von Albumose zurückzuführen. Spritzt man in die Vene eines Hundes Nucleoalbumin von Thymus oder Hoden, während durch kräftige künstliche Atmung die intravaskuläre Gerinnung verhindert wird, so sind beim Tiere alle Erscheinungen von Peptonvergiftung zu beobachten, und das aus den Gefäfsen gelassene Blut gerinnt sich selbst überlassen nicht. Es gerinnt jedoch durch alle Mittel, die das „Peptonblut" zur Gerinnung zu bringen pflegen, u. enthält in seinem Plasma Albumose. Im strömenden Blut kann also Nucleoalbumin zerlegt werden, wobei als Spaltungsprod. Albumose frei wird. Geringe Mengen von Nucleoalbuminen können im Blute vorkommen, ohne dafs intravaskuläre Gerinnung entsteht. Das Ferment wird zerlegt, bevor es Gelegenheit hatte, auf den fibrinogenen Stoff Kalk zu übertragen. In Fällen, wo man annehmen kann, dafs plötzlich groſse Mengen Nucleoalbumin ins Blut aufgenommen sind, ferner nach Einspritzung von Natr. arsenicos., nach groſsen Hautverbrennungen findet man wirklich Thrombose in verschiedenen Gefäfsen. Ist die Vernichtung von Zellen nicht sehr erheblich, so kann der Organismus das Nucleoalbumin zerlegen u. die Bildung des Fibrinfermentes verhüten. Damit stimmt überein, dafs in verschiedenen Krankheiten, die mit Zerstörung von Blutkörperchen gepaart sind, im Urin Albumose vorkommt. Als Blutstillungsmittel in einzelnen Fällen empfiehlt sich $CaCO_3$, in anderen W. von 50°. Um Blut (z. B. bei Transfusionen) flüssig zu erhalten, fange man es in Blutegelextrakt, nicht in Lsg. von Natriumoxalat auf. (Weekbl. Nederl. Tigdsch. Geneesk. 1892. II. Nr. 3: Cm. **30**. 804.) PROSKAUER.

A. B. Griffiths, *Das Nervengewebe einiger Invertebraten.* Vf. hat die Zus. des Nervengewebes folgender Arten bestimmt: *Insekten.* Lucanus cervus, Blatta orientalis.

Crustaceen. Carcinus moenas, Astacus fluviatilis, Homarus vulgaris. *Lamellibranchier.* Anodonta cygnea, Mya arenaria. *Gasteropoden.* Helix pomatia, Helix aspersa. *Cephalopoden.* Sepia officinalis, Loligo vulgaris. Die Nerven wurden von dem Körper getrennt und im frischen Zustande analysiert:

	Eiweifssubstanz.	Lecithin.	Cholesterin u. Fett.	Neurokeratin.	Neurochitin.	Cerebrin.	Mineralstoffe.	W.
Luc. cervus	8,76	2,48	13,99	—	1,20	1,52	0,19	71,86
Bl. orientalis	8,54	2,50	12,97	—	1,14	1,32	0,17	73,36
Carc. moenas	7,20	3,05	14,00	—	1,06	1,21	0,23	73,25
Astac. fluviatilis . . .	7,58	2,99	13,98	—	1,08	1,19	0,25	72,93
Anod. cygnea	7,92	2,86	13,82	1,12	—	1,16	0,20	72,91
Mya arenaria	7,96	2,85	13,86	1,20	–	1,14	0,25	72,74
Hel. pomatia	8,25	2,36	12,98	1,18	—	1,20	0,19	73,84
Hel. aspersa	8,28	2,38	13,10	1,16	—	1,18	0,17	73,73
Sep. officinalis . . .	7,99	2,76	13,00	1,21	—	1,16	0,24	73,64
Lol. vulgaris	8,02	2,80	13,11	1,20	—	1,19	0,23	73,45

In den Nervengeweben von gewissen Invertebraten, z. B. Insekten und Crustaceen, ist das Neurokeratin durch Neurochitin ersetzt. Die Zus. des Neurochitins ist: C 50,21, H 7,64, N 4,86. Im frischen Zustande ist die Nervensubstanz schwach alkal., etwas nach dem Tode wird sie sauer, und das Myelin koaguliert sich. (Cr. **115**. 562—63. [17/10.].) SACHSSE.

Charles A. Cameron, *Über die Ursache der Farbe der Milch.* Ein Prioritätsanspruch für den vom Vf. 1875 geführten Nachweis, dafs die Caseïnhäutchen, welche in der Milch schwimmen, deren Farbe, bedingen und nicht die Emulsion von Fett und Eiweifskörpern. (ChN. **66**. 187.) BODLÄNDER.

Schultze, *Einfluſs der Fütterung auf die Beschaffenheit der Milch.* Die Menge und spezifische Wirkung der einzelnen Futtermittel in Bezug auf die Milch ist bei der Ernährung des Milchviehes von gröfster Wichtigkeit. „Milch ist kein Sekret", es ist daher auch unmöglich, durch die Beschaffenheit des Futters auf diejenige der Milch einzuwirken. Fettreiches Futter ergiebt nicht notwendig eine fettreichere Milch. Dieselbe stellt also degenerierte Euterzellen dar. Das Ziel der Fütterung besteht demnach darin, den Zellenzerfall möglichst zahlreich zu gestalten, es ist daher durch die Fütterung nur dann ein wirklicher Erfolg zu erzielen, wenn bei dem Tiere die entsprechende Anlage vorhanden ist, und nur solche Tiere sollten behalten werden. Für den Milchverkauf ist die Haltung von Niederungsvieh, für den Molkereibetrieb das Gebirgsvieh zu empfehlen.

Unter den bei Ernährung des Milchviehes in Betracht kommenden Kraftfuttermitteln sind Rapskuchen (nur trocken zu füttern), Erdnufskuchen, Palmkernkuchen und -mehl in erster Linie zu empfehlen. Malzkeime, Kokoskuchen, Leinkuchen und Biertreber sind zwar ein gutes Futter, leiden aber zu sehr an wertlosen Beimischungen u. an ihren hohen Preisen. Erbsen und Wicken sind zu verwerfen. Ferner ist das Füttern trockener Rübenschnitzel den nassen vorzuziehen, weil dadurch das Verwerfen der Kühe aufhört, was beim Füttern nasser Schnitzel zuweilen einen bedenklichen Umfang annimmt. Zur Feststellung der besten Fütterung empfiehlt Vf. die Milchkontrolle. (MolkZ. 1892. Nr. 17; VNa. **7**. 125. Braunschweig. Vortrag landw. Amtsver. Königsberg.) PROSKAUER.

Krüger, *Beiträge zur Zusammensetzung des Kuhkolostrums.* Die untersuchten Kolostralmilchproben stammten von Kühen der Kleinhof-Tapiauer Herde, welche

Weidegang hatten. Allen Proben gemeinschaftlich war die Eigenschaft, erst nach 6-8 Tagen bei Zimmertemperatur zu gerinnen, während sie sich mit einer gelbbraun gefärbten, hornartigen Decke überzogen. Das Fett ist in den Analysen, da sich grofse Mengen anderer Substanzen und freie Fettsäuren im Ätherextrakt fanden, als „Ätherextrakt" bezeichnet worden. An Stelle des Ausdruckes Milchzucker wählt Vf. „alkalische Cu-Lösung reduzierende Substanzen", denn im Kolostrum sind mehrere, diese Lösung reduzierende u. die Polarisationsebene drehende Kohlehydrate vorhanden. Qualitativ wurden im Kolostrum Cholesterin, Lecithin, Leucin, Tyrosin, Harnstoff, Luteïn und tierisches Gummi festgestellt. Die Zus. schwankte innerhalb folgender Grenzen:

D^{15}	1,053—1,081	W.	71,519—78,314 %
Ätherextrakt	3,267—4,967 %	Trockensubstanz . .	21,686—28,481 „
Caseïn	5,518—8,918 „	Ätherextraktfreie Trockensubstanz	17,956—24,469 „
Eiweifs	9,317—12,511 „		
Alkal. Cu-Lsg. reduzierende Substanz	0,521—1,986 „	Gehalt der Trockensubstanz an Ätherextrakt	13,058—19,443 „
Asche	0,878—1,206 „		

Das eiweifsfreie Serum gab nur in einzelnen Fällen eine Rk. auf peptonartige Substanzen. Kolostrumkörperchen waren mkr. nachzuweisen; die Zahlen stimmen im allgemeinen mit den von anderen Forschern gefundenen Werten überein. Das Ätherextrakt enthielt 12,9 % Cholesterin und 8,1 % Lecithin. Es ergab eine niedrigere MEISSL'sche Zahl als Butterfett. Der Gehalt des Milchfettes an flüchtigen Säuren nimmt innerhalb der ersten Tage nach dem Kalben zu und ist nach kurzer Zeit normal; dasselbe gilt vom Lecithin und Cholesterin. Die KOETTSDORFER'sche Verseifungszahl ist gleichfalls niedriger, wie beim Milchfett.

Aus der Analyse der Kolostrumasche geht hervor, dafs sich hier die Werte bis auf die Zahlen für Natrium u. Kalium, die abnorm niedrig sind, mehr ausgeglichen haben:

	CaO	MgO	P_2O_5	H_2SO_4	Rest.
1.	26,205%	6,236%	43,725%	0,791%	23,043%
2.	27,054 „	6,549 „	45,213 „	0,891 „	20,293 „
3.	26,952 „	6,486 „	45,003 „	0,842 „	20,717 „
4.	27,124 „	6,538 „	45,347 „	0,900 „	20,091 „

(MolkZ. 1892. Nr. 16; VNa. 7. 126—27.) PROSKAUER.

J. Sebelien, *Über die Reaktion der Kuhmilch.* Der „alkalische Teil der amphoteren Rk. gegen Lackmus" erfordert normal 0,5—0,2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure pro 50 ccm Milch zur Neutralisation. Bei dem vom Vf. in Norwegen und Schweden beobachteten Fällen war der Säureverbrauch oft minimal (einige $^1/_{10}$ ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure), bei Milch einzelner Kühe am Schlusse der Laktationsperiode dagegen ein gröfserer (bis 7 ccm $^1/_{10}$ Normal-H_2SO_4). Von anderen Indikatoren, die das Verschwinden der alkalischen Rk. angeben konnten, wurden Rosolsäure, Lacmoid, Methylorange, Kongorot, Alizarin geprüft; nur letzteres liefs sich mit einigermafsen befriedigenden Resultaten anwenden. — Der „saure Teil der amphoteren Rk." wurde mit $^1/_{10}$ Normal-Lauge bestimmt bei blauem Lackmus als Indikator. 50 ccm Milch verbrauchten meist 3—5 ccm Alkali, am Schlusse der Laktationsperiode nu 1—2 ccm. Der relative Säuregrad (d. h. saure Rk. gegen Phenolphtaleïn) entspricht meist 10—11 ccm Lauge u. ging am Schlusse der Laktation auf 8—10 ccm herunter. Bei Kolostrum wurden 15—21 ccm $^1/_{10}$ Normal-Lauge für 50 ccm Milch beobachtet. (ChZ. **16.** Nr. 35; VNa. **7.** 127. [22/4*.] Ges. d. Wissensch. Christiana). PROSKAUER.

Uffelmann, *Über Sparstoffe u. deren Verwendung in der Kost der Gesunden u. Kranken.* Sparstoffe sollen den Verbrauch des Körpers an Stickstoff und Kohlenstoff

einschränken. Kann man die Oxydation des Eiweifses und Fettes im Organismus des Gesunden durch Darreichung von Substanzen herabsetzen, die schmackhaft, verdaulich und billig sind, so verbessern wir neben seiner ökonomischen Lage auch seinen Ernährungszustand, und ist man im Stande, die Herabsetzung des im akuten und chronischen Fieber gesteigerten Verbrauchs zu erreichen, so wirkt man günstig auf den Kräftezustand des Patienten ein. Vermag man endlich, den Wiederersatz von Eiweifs und Fett in der Rekonvaleszens durch Verabfolgung von Sparstoffen zu fördern, so macht man den Patienten wieder eher leistungsfähig. Sparstoffe sind in diesem Sinne Leimstoffe, Neutralfette, Fettsäuren, Glycerin, Kohlehydrate, Pektinstoffe, die organischen Säuren und deren Salze, sowie A. 100 g Leim ersetzen 36 g Eiweifs = 173 g Fleisch oder 25 g Körperfett. Leider mufs man von der Einführung gröfserer Mengen Leim aus äufseren Gründen absehen, doch werden 25—30 g in der täglichen Nahrung gut und gern vertragen. Ähnlich wirkt Neutralfett; 100 g sparen 7 g Eiweifs, und da der Mensch täglich 75 g Fett verträgt, so werden hierdurch 5—25 g Eiweifs erspart. Die Butter ist das am leichtesten zu verdauende Fett.

Die Ersparung der Eiweifsstoffe durch Kohlehydrate beträgt im Mittel 9%; 240 g derselben sind 100 g Fett isodynam. Der gesunde Erwachsene vermag täglich 500—600 g Kohlehydrate ohne Beschwerde zu verdauen. Nahe verwandt den Kohlehydraten sind die Pektinstoffe (Obst, Obstgelée). Für den A. gilt nur die Sparwirk. bei Einführung kleiner Mengen; gröfsere Mengen haben eine Steigerung des Eiweifszerfalles zur Folge.

Der Leim kommt am besten in Form von Suppen u. Gallerten zur Verwendung; die meist als Abfall betrachteten Schalen, Knorpel und Knochen, auch die käufliche Gelatine können in nahrhafte Nahrungsmittel umgewandelt werden. Bei Diabetes, sowie bei Magenkatarrh hat sich der Leim gut bewährt. Durch Zugabe von Fett und Kohlehydraten u. etwas Eiweifs zu leimhaltigen Speisen kann man den Körper auf seinem Bestande erhalten. Da das Fett von fiebernden Kranken schlecht vertragen wird, mufs man sich der mit Butter und Eigelbfett versehenen Schleimsuppen bedienen. Im allgemeinen werden akut fiebernde Kranke mit ihrem starken Verbrauch an C u. N, sowie mit ihrem herabgesetzten Verdauungsvermögen für Eiweifs und Fett von diesen nur mäfsige und geringe Mengen, dagegen gröfsere Mengen Kohlehydrate, Leim- und Pektinstoffe, sowie organische Säuren erhalten; im chronischen Fieber wird man gröfsere Mengen Eiweifs, Fett und Kohlehydrate darreichen. In der Rekonvaleszens endlich sind zur Wiederschaffung des verlorenen Eiweifses u. Fettes grofse Mengen beider, mittlere Mengen Kohlehydrate und so viele Leimstoffe, als das Individuum verträgt, zu geben. (DMZ. 1892. 883; PCH. **33**. 629—30. 27/10.)
PROSKAUER.

G. A. Grierson, *Notizen über Stärkeverdauung.* 1 g des zu untersuchenden Stärkemehles mit 100 W. verkleistert, wurde mit 1 g Pankreasessenz versetzt u. bei 37—38° C. stehen gelassen, wonach mit Jodlsg. geprüft wurde. Maisstärke gab noch nach dreistündiger Digestion und sogar nach 20 Stunden Blaufärbung, Weizen und Reisstärke thaten dies nach 2-stündiger Digestion; Tapioka färbte sich nach 30 Min. schwach grün, Tous-le-mois, Bermuda und St. Vincent Arrowroot, sowie Kartoffelstärke lieferten schon nach 19 Min. keine Blaufärbung mehr. Bei Hafermehl war nach 80 Minuten langer Digestion eine sehr schwache Stärkerk. vorhanden, ebenso verhielt sich Weizenmehl. Bei einem Kleister aus 2 g feinstem Weizenmehl mit 2 g Pankreasessenz trat die Jodrk. schon nach 10 Min. nicht mehr ein. Tous-le-mois, Arrowroot und Kartoffelstärke sind die besten Stoffe zur Prüfung der Digestivkraft von Malzpräparaten auf ihre diastatische Wirk. und auch die empfehlenswertesten Stärkemehle für schwach verdauende Patienten. Das Verdauungsoptimum tritt bei 37—38° C. ein, je konzentrierter die Stärkelsgg. sind, desto schneller findet die Verdauung statt. (PTr. **23**. 187; ChZ. **16**. Rep. 298—99. 22/10.)
PROSKAUER.

Otto Hehner, *Über den Einfluſs von alaunhaltigem Backpulver auf die peptische Verdauung nebst Bemerkungen über ein kürzliches Strafverfahren in betreff desselben.* Das in England sehr weit verbreitete Backpulver einer Firma besteht aus 45,80 % krystallisiertem Alaun, 18,71 % Natriumbicarbonat, 33,40 % Stärke u. 2,08 % W. etc. Wiewohl alaunhaltiges Brot als verfälscht gilt, hat ein früherer Gerichtsbeschluſs den Verkauf von alaunhaltigem Backpulver für straffrei erklärt, weil Backpulver kein Nahrungsmittel sei. Allerdings wird durch das Natriumcarbonat der Alaun gröſstenteils zersetzt, indem Thonerde und basische Sulfate derselben ausgeschieden werden, aber trotzdem hat das Backpulver oder das daraus gefällte Aluminiumhydroxyd eine schädliche Einw. auf die peptische Verdauung. Es ergab sich dies aus Versuchen über die Verdauung von hartgekochtem Eiereiweiſs, Milch, Weizenmehl und Brot mit HCl und Pepsin bei Ggw. und Abwesenheit des alaunhaltigen Backpulvers, während alaunfreies Backpulver die künstliche Verdauung nicht beeinträchtigt. Es blieben bei Anwendung des alaunhaltigen Pulvers 14—50 % des Eiweiſses unverdaut, und das Pulver wirkte ebenso wie die äquivalente Menge Alaun. Bei Weizenmehl wirkte Alaun schädlicher im reinen Zustande als in Form des Backpulvers, aber auch letzteres hinderte die künstliche Pepsinverdauung sehr wesentlich. Auf die Verdauung von Brot wirkt das alaunhaltige Backpulver noch schlechter, als auf die Verdauung der entsprechenden Menge Mehl; in geringen Mengen wirkt reiner Alaun ebenso stark, als die äquivalente Menge Backpulver, in groſsen Mengen wirkt Alaun schädlicher. Umgekehrt wirkt auf die Verdauung der Milch reiner Alaun weniger stark, als das Backpulver mit dem gleichen Alaungehalt. Um die schädliche Wirkung der alaunhaltigen Backpulver auf die Magenverdauung direkt zu zeigen, nahmen der Vf. und seine Assistenten das Pulver in Substanz und empfanden danach alle Symptome des verdorbenen Magens, wie Druck im Unterleib, Kopfschmerz, Diarrhoe. Trotz dieser Befunde hat auch ein neuerer Gerichtsbeschluſs das alaunhaltige Backpulver nicht beanstandet, weil mehrere Chemiker die Angaben des Vfs. bestritten. — In der Diskussion machte Droop Richmond darauf aufmerksam, daſs die im Brot enthaltene Thonerde vielleicht weniger schädlich wirken würde, als das in Substanz genommene Pulver, weil die Thonerde, in Stärke eingehüllt, von der Magensäure nicht gelöst werden würde und bei der Darmverdauung vielleicht unschädlich sei. (Anl. **17**. 201 bis 209. [5/10.*].) Bodländer.

A. Stutzer, *Die Verdaulichkeit der Eiweiſsstoffe.* Die Verss. sollten feststellen, ob das Kochen des Rindfleisches einen Einfluſs auf die Verdaulicheit des Eiweiſses hat, wozu Vf. seine früher veröffentlichten Verff. (u. a. **92**. II. 336) anwandte. Er fand: Von 100 Tln. verdaulichen Eiweiſses wurden innerhalb 30 Min. verdaut:

durch Magensaft mit:	Rindfleisch gekocht:	Rindfleisch roh:
0,05 % HCl	38,7 %	89,2 %
0,20 „ „	79,3 „	96,9 „
Durch HCl allein:		
0,05 % HCl	9,6 %	29,0 %
0,20 „ „	13,2 „	52.2 „

Die Verdaulichkeit des Rindfleisches wird daher durch das Kochen vermindert. Der Einfluſs verschiedener Säuren auf die Verdaulichkeit der Eiweiſsstoffe wurde in der Weise berechnet, daſs die verdauende Wirkung der HCl = 100 gesetzt wurde. Dann ist die Wirkung äquivalenter Mengen von:

Milchsäure:	Weinsäure:	Äpfelsäure:	Citronensäure:	Essigsäure:	Buttersäure:
gleich: 56	51	48	41	12	9.

Die Fruchtsäuren vermögen daher die Salzsäure in ihrer verdauenden Wirkung zum Teil ohne grofsen Schaden zu ersetzen. (CGp. **11**. 59; VNa. **7**. 124.) PROSKAUER.

E. Biernacki, *Die Bedeutung der Magenverdauung und des Mundspeichels für die Thätigkeit des gesunden und kranken Magens.* Die motorische und sekretorische Leistungsfähigkeit des Magens unter normalen Verhältnissen beim Einnehmen von Nahrung durch den Mund unter Beimischung des Speichels ist eine viel bessere, als nach der Einführung derselben durch die Sonde beim gleichzeitigen Ausschluſs der Beimischung von Speichel zur Nahrung und im Magen. Für die genügende Absonderung des Enzyms ist die erstere Art der Nahrungseinnahme sowohl beim pathologischen, wie normalen Magen eine günstigere. Der entleerte Mundspeichel an sich selbst und der Speichel, der nach dem Verschlucken der Nahrung in den Magen aus dem Munde her eintritt, ist von weit geringerer, sogar untergeordneter Bedeutung, als beim Durchtränken der gekauten Speisen in der Mundhöhle. Letztere versucht, der durchzukauenden Speise schwach saure Rk. zu geben. Selbst sehr schwach alkalische Rk. der Nahrung ist für den Magen nicht geeignet, im Gegenteil, es arbeitet der Magen am besten, wenn die eingeführte Nahrung neutral oder schwach sauer reagiert. Eine stärkere Acidität ist für die Magenthätigkeit unnütz. Wahrscheinlich ist der bei der Mundverdauung produzierte Speichel ein anderer, wie derjenige, welcher bei leerer Mundhöhle ausgeschieden wird. (Z. Klin. Med. **21**. 97—117. Warschau. Med. Klinik des Geh. Rat RIEGEL in Gieſsen.) PROSKAUER.

Duclaux, *Reaktion des Spermins.* Vf. bemerkt gegen POEHL (**92**. II. 876), daſs dessen Beobachtungen eigentlich bedeutungslos sind, weil sie nur darthun, was von selbst zu erwarten war. (Cr. **115**. 551. [17/10*.].) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Pfuhl, *Die Desinfektion der städtischen Abwässer mit Kalk.* Viele Städte legen gröſseren Wert auf die Klärung, als auf die Desinfektion von städtischen Abwässern, die in die Fluſswässer hinein gelangen und zur Infektion desselben Veranlassung geben können. Vf. hat nun geprüft, ob die Art und Weise, wie der Kalk, das am meisten benutzte Klärmittel, jetzt zur Anwendung gelangt, auch eine Abtötung etwa in Abwässern enthaltener Typhus- u. Cholerakeime gewährleistet; hierbei suchte er, das hierzu notwendige Verhältnis zwischen Kalk u. Abwässern festzustellen. Behufs Feststellung der Wirksamkeit des Kalkes wurden die Proben des damit behandelten Kanalwassers nicht wie früher in Gelatine, sondern in Bouillon gebracht und diese so lange bei Brüttemperatur gehalten, bis es sich herausstellte, ob die pathogenen Keime noch wuchsen oder bereits abgetötet waren. Es wurde sterilisiertes mit den beiden genannten Bakterienarten infiziertes, dann Berliner Kanalwasser zu den Verss. angewandt. Es zeigte sich einmal, daſs nur, wenn die mit Kalkmilch, bezw. Kalkhydratpulver versetzte Fl. in steter Bewegung erhalten wird, soviel gelöstes Kalkhydrat, als zur Umsetzung mit den organischen Bestandteilen des Kanalwassers und zur Abtötung der Infektionserreger nötig ist, aus dem auf dem Boden lagernden Depot von $Ca(HO)_2$ in die Fl. übergeht, ferner daſs Typhusbacillen, deren Entwicklungsfähigkeit durch die einstünd. Einw. von 0,5% $Ca(OH)_2$ in gewissem Grade beeinträchtigt war, in festen Nährböden, nämlich in Gelatine u. auf Agar nicht mehr auskeimten, daſs sie dagegen in Bouillon bei Körpertemperatur noch reichlich sich vermehrten, und schliefslich, daſs mindestens — den Verhältnissen in der Wirklichkeit Rechnung tragend — ein Zusatz von 1 ‰ $Ca(HO)_2$ notwendig ist, um frisches Kanalwasser in $1—1^1/_2$ Stunden von Cholera-, bezw. Typhusbacillen zu befreien. Ohne Bewegung der Flüsrigkeit mit dem Kalk konnte Vf. 3 ‰ zusetzen, ohne daſs die Typhusbacillen in zwei Stunden abstarben. Bei allen Klärvorrichtungen ist der bisher angewandte $Ca(HO)_2$-Zusatz zu gering, auch wird die Wirkung des Kalkes

durch Beimischung anderer Fällungsmittel erheblich beeinträchtigt. Es ist daher nötig, dafs der Kalk zuerst allein einwirkt. Obige Kalkmenge ist auch ausreichend, um das Kanalwasser völlig zu klären. Vf. hält es für nötig, erst den zur Verwendung bestimmten Kalk auf seinen Gehalt an CaO zu unters. und danach diejenigen Zusatzmengen zu bestimmen, die 1, bezw. 1,5‰ $Ca(HO)_2$ entsprechen. Ferner soll man von Zeit zu Zeit durch Normal-Oxalsäure den Alkaleszensgrad des Kanalwassers zu dem Zeitpunkte bestimmen, wenn es nach 1—1½ stünd. Einw. des Kalkes die Desinfektionsanlage verläfst. Entspricht der Grad der Alkaleszenz 1,2 ccm Normal-Oxalsäure für 50 ccm Fl., so ist die erforderliche Desinfektion erreicht. (ZH. **12**. 510—16. Sep-Abdr. v. Vf.) PROSKAUER.

Jablin-Gonnet, *Einwirkung des Formaldehyds auf die Nahrungsmittel.* ½ mg Formaldehydzusatz pro l. Wein und 1 mg für Bier genügen, um dieselben vor der Essiggärung zu bewahren, ohne die Farbstoffe niederzuschlagen. Zum Haltbarmachen von Limonade genügen 0,008%, von eingemachten Früchten und Tomaten 0,01%. Biskuit wurde mit Erfolg den Dämpfen von Formaldehyd bei 30° einige Zeit ausgesetzt. Zum Bedecken von Eingemachtem nehme man Papier, welches in 5%ig. Lsg. 10 Min. gekocht, dann getrocknet und nochmals derselben Behandlung unterworfen ist. (JPCh. [5]. **26**. 387—89.) MUHLERT.

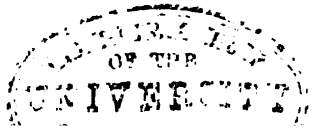
Falk und **Oppermann**, *Das Grauwerden von Wurst und Fleisch.* Das Grauwerden der Wurst und die Bildung der grauen Ränder wird in erster Linie durch Fleisch von hohem Wassergehalte bedingt oder durch Verwendung nicht geeigneter Futtermaterialien, zweitens durch Fehler, welche beim Abtrocknen und Räuchern begangen werden, und drittens durch Verwendung nicht genügend guter Gewürze. Die Temperatur der Aufbewahrungsräume und auch der Räucherkammer ist am geeignetsten, wenn dieselbe nie unter 8° sinkt, und darf dieselbe im Maximum auf 20° C. während des Räucherns steigen. Unter den Gewürzen ist der Pfeffer häufig schuld am Grauwerden, sobald dessen äther. Öl bei seiner schlechten Aufbewahrung so verändert wird, dafs es nicht mehr, wie gutes Pfefferöl, konservierend wirkt.

Um die graue Farbe zu beseitigen, legt man graugewordene Wurst für einige Minuten in sd. Kochsalzlsg.; solche Wurst mufs aber schnell gegessen werden, da durch die Hitze das Fleisch zum Verderben neigt. Besser ist es, die Wurst in Torfmull zu verpacken, was allerdings einige Wochen hindurch stattfinden mufs. Der Torf wird zerkleinert und mit feinstem Tafelsalz und einigen Prozenten von ll. Magnesiumborat getrocknet. Unter den von den Wurstfabrikanten verwendeten Färbemitteln besitzt Kochenille, bezw. das daraus bereitete Karmin, eine stark konservierende Kraft der natürlichen Fleischfarbe gegenüber, die sich schon in einer Verd. von 1 : 30000 äufsert. Bei Verwendung so geringer Mengen kann man von einer Fälschung nicht reden, um so weniger als die Konservierung nicht gelingt bei Fleisch, das die sogen. Totenstarre noch nicht durchgemacht hat, oder welches durch schlechte Fütterung oder zu hohen Wassergehalt als Dauerware nicht brauchbar ist. — Durch Borsäure läfst sich zwar Fleisch konservieren, aber in dem Verhältnis des Zusatzes wird auch der Nährwert mehr oder weniger verringert. Borsäurehaltige Konservesalze soll man zur Konservierung von Holzteilen oder Gefäfsen verwenden, die mit Fleisch oder Wurstmasse in Berührung kommen. Zur Geruchlosmachung der Därme u. Gefäfse genügt dies nicht. Dazu bewährt sich Kaliumpermanganatlsg., die den Gedärmen auch ein sehr gesundes Aussehen verleiht. (Z. f. Nahrungsm.-Unters.; PCH. **33**. 624—25. 27/10.) PROSKAUER.

Fr. Jos. Herz, *Amyloïd, ein neuer Bestandteil von Milch und Molkereiprodukten.* Amyloïd nennt Vf. einen Bestandteil von Milch und Molkereiprodd., welcher sowohl in seiner äufseren Form wie auch in seinem Verhalten gegen J eine auffallende Ähnlichkeit mit der Stärke zeigt. Amyloïd fand Vf. in Milch, Rahm, im Nichtfett der

Butter, in Hart- u. Weichkäsen, ja sogar im chemisch reinen Caseïn von MERCK vor. Es stellt u. Mkr. einförmige und runde Gebilde vor, die mit der pflanzlichen Stärke grofse Ähnlichkeit besitzen und einen Durchmesser von 10—35 Mikromillimeter haben. Neben diesen Formen kommen aber auch Fetzen von einer Länge bis zu 115 Mikromillimetern vor. Durch J werden die rundlichen Formen gleichmäfsig blau gefärbt, die Fetzen färben sich dagegen an verschiedenen Stellen verschieden stark an. Mit W. gekocht wird das Amyloïd weder verkleistert, noch überhaupt wesentlich verändert. Auch durch sd. A. u. Ä. tritt keine wahrnehmbare Umwandlung auf. In der Wärme werden die Gebilde weich und schmierig, ohne sich mit dem Caseïn zu mischen. Vf. fand diese Gebilde in der stark alk. Fl., die sich unter der äth. Fettschicht bei der SOXHLET'schen aräometrischen Fettschicht ansammelt, wie auch Euter einer wegen Kalbefieber geschlachteten Kuh und in dem Kolostrum, ohne den eigentlichen Sitz derselben feststellen zu können. In Milch- u. Molkereiprodd. treten die Körper im ganzen ziemlich spärlich auf; man sammelt dieselben aus Käse, Butterrückständen etc. durch Aufkochen mit W., wodurch sie teils zu Boden sinken, teils auch in die obenauf schwimmende Fettschicht treten, in der man sie durch Ä. vom Fett befreien kann. Durch den Reifungsprozefs des Käses wird Amyloïd scheinbar nicht verändert. Vf. neigt der Ansicht zu, dafs Amyloïd als ein unreifes Caseïn aufzufassen sei oder wenigstens zu diesem in bestimmten Beziehungen stehe. — C. DARESTE (Cr. **63**. 1142) fand im Eigelb erhebliche Mengen von stärkeähnlichen, durch J blaugefärbte Körnchen. Auch bei der Cholalsäure konstatierte MYLIUS ein gleiches Verhalten gegen J-KJ. Cholesterine färben sich durch J auch blau, jedoch erst wie Cellulose nach Einw. von H_2SO_4. Das gleiche Verhalten zeigt die „amyloïde Substanz" oder das „Amyloïd" VIRCHOW's, das er in Milz, Leber, Nieren etc. bei gewissen Krankheiten auffallend. Die VIRCHOW'sche Beschreibung des Amyloïds trifft in vielen Stücken zu für das Amyloïd Vfs., und Vf. vermutet, dafs sich das Amyloïd der Milch aus dieser oder aus dem Kolostrum durch Pepsinsalzsäure werde rein gewinnen lassen. — Endlich verweist Vf. noch auf einen Irrtum, der sich infolge der Ggw. des Amyloïds in der Milch in die Litteratur über Milchfälschung eingeschlichen haben kann. BOUCHARDAT u. QUEVENNE wiesen auf die Fälschung der Milch durch Stärke hin, andere Beobachter berichten von einer gleichen Verfälchung des Käses. Da nun der qualitative Nachweis der Stärke durch die J-Rk. geführt zu werden pflegt, so hat die Blaufärbung infolge der Ggw. von Amyloïd wahrscheinlich oft zu falschen Schlüssen geführt. Der Beweis einer derartigen Fälchung ist nunmehr erst als erbracht anzusehen, wenn die Blaufärbung schon makroskopisch deutlich erkennbar ist. — In Sachsen und Thüringen werden übrigens Kartoffelkäse hergestellt durch Zusatz gedämpfter und zerriebener Kartoffeln zu Quark; Labkäse lassen dagegen aus technischen Gründen einen Stärkezusatz nicht zu. (ChZ. **16**. 1594—95. Memmingen i/Allgäu. Unters.-Anst. d. Milchwirtschftl. Ver.) HEFELMANN.

H. Spindler, *Über Proteïnmehle.* Im Handel existieren zwei Arten von Proteïnmehlen: 1. das *Aleuronatmehl* von HUNDTHAUSEN, das aus dem bei der Stärkefabrikation abfallenden Weizenkleber gewonnen wird, u. 2. die *Proteïnmehle* von NÖRDLINGER. Letztere werden dargestellt (DRP. 52 310 u. 57 311) aus den Rückständen der Ölfabrikation, die grofse Mengen Proteïne u. Kohlehydrate enthalten neben Fetten und freien Fettsäuren. Zur Beseitigung der freien Fettsäuren werden die Ölrückstände mit Alkohol extrahiert, eventuell auch noch geröstet oder mit W. oder Dampf ausgelaugt, wobei zugleich Zucker u. etwas Neutralfett abgeschieden werden. Darauf werden noch Fruchthüllen und Schalenteilchen, d. h. der gröfste Teil der Cellluose durch Mahlen mechanisch abgetrennt. Als Endprod. ergeben sich N-reiche Proteïnmehle, die für sich allein schmackhaftes Brot liefern, vor allem aber auch als Zusätze zu den gewöhnlichen Mehlen Verwendung finden. — Die Zus. der Mehle u. Backwaren war folgende:



Bezeichnung.	Wasser.	Asche.	Fett.	Protein.	Rohfaser.	N-freie Extraktstoffe.	In der Trockensubst. Fett.	Protein.	N-freie Extraktst.	N
Proteïnmehl I	7,96	3,98	17,08	47,38	7,33	16,27	18,55	51,48	17,66	8,23
„ II	8,59	—	—	45,75	—	—	—	50,05	—	8,01
„ III	5,63	3,78	16,83	46,12	3,74	23,90	17,83	48,87	25,33	7,82
„ IV	6,51	4,20	9,77	53,13	3,91	22,48	10,45	56,83	24,04	9,09
Proteïnbrot	20,32	3,68	11,98	37,19	4,12	22,71	15,05	46,67	28,50	7,47
Proteïncakes I	6,01	2,72	25,15	32,93	4,79	28,40	26,76	35,04	30,22	5,61
Proteïncakes II	4,15	2,87	20,33	32,66	3,45	36,54	21,21	34,07	38,12	5,45
Brot: 25 Proteïnmehl, 75 Weizenmehl	30,28	1,95	2,57	14,31	2,52	48,37	3,69	20,52	69,38	3,28
Brot: 25 Proteïnmehl, 75 Roggenmehl	25,92	1,84	1,99	14,56	3,13	52,56	2,68	19,65	70,95	3,14
Brot: 25 Proteïnmehl, 75 Stärkemehl	29,38	1,24	2,25	7,69	0,78	58,66	3,19	10,89	83,07	1,74
Brot: 12½ Proteïnmehl, 37½ Stärkemehl	14,89	1,44	1,26	9,53	3,16	69,72	1,48	11,20	81,92	1,79
Brot: 12½ Proteïnmehl, 50 Roggen-, 37½ Stärkemehl	18,62	1,42	0,90	7,78	3,20	68,10	1,11	9,54	83,68	1,53
Cakes: 65 Proteïnmehl, 35 Fleisch	6,96	—	22,53	34,18	—	—	22,06	36,74	—	5,88

(ZAng. 1892. 607—8. Stuttgart Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Zusammensetzung *des Drenkhan'schen Milchpulvers.* Dieses aus entrahmter Milch hergestellte Milchpulver ist mehr oder weniger weifs, giebt mit W. eine gleichmäfsige milchartige Emulsion vom Geschmacke der frischen Milch u. vermag daher in gewisser Hinsicht bis auf den mangelnden Fettgehalt auf langen Seereisen frische Milch zu ersetzen. Mit Kakao giebt das Pulver ein vorzügliches Getränk. Die Zus ist folgende:

	Reines Milchpulver.	Milchpulver mit Kakao		Reines Milchpulver.	Milchpulver mit Kakao.
Wasser	6,71%	10,18%	Rohrzucker	—	20,85%
N-haltige Substanz	29,42 „	17,01 „	Sonst. N-freie Subst.	—	14,02 „
Fett	0,80 „	7,38 „	Rohfaser	—	1,53 „
Milchzucker	57,25 „	24,78 „	Salze	5,82	4,25 „

(Molk.-Z. 1892. Nr. 16; VNa. 7. 134.) PROSKAUER.

A. Müller, *Magermilchbrot.* Magermilchbrot, in Schweden bereitet, hatte im Vergleich zum „Wasserbrot" folgende Zus.:

	Milchbrot.	Wasserbrot.		Milchbrot.	Wasserbrot.
Wasser	38,82%	38,33%	Dextrin	7,46%	8,04%
Rohfett	0,67 „	0,48 „	Stärke	39,96 „	43,74 „
Verdaul. Proteïn	7,06 „	5,99 „	Cellulose	0,56 „	0,53 „
Unverdaul. Proteïn	0,27 „	0,32 „	Asche	0,83 „	0,58 „
Zucker	4,37 „	1,99 „			

Der Nährwert für Milchbrot pro kg ist um 2—3 Pf. höher, als beim gewöhnlichen Brot. Die Bereitung des ersteren ist am aussichtsvollsten in Vereins- und

Militärbäckereien, wo der Verdacht einer unberechtigten Ausbeutung durch Privatspekulation ausgeschlossen ist. In solchen Bäckereien wird man auch leichter dazu kommen, einen Versuch mit Ersetzung der Hefe, bezw. des Sauerteiges, wodurch die Milchsäuerung allzusehr begünstigt ist, durch komprimierte CO_2 zu machen, nach dem Muster der Londoner aërated bread. Daran hätten sich Verss. mit mehr oder weniger eingedickter Magermilch zu reihen, für deren billige Herstellung besonders der App. von HECKMANN-Berlin geeignet erscheint. Teuerer ist die Verwendung des DRENKHAN'schen Milchpulvers. (Molk.-Z. 1892. Nr. 25; VNa.-Z. 133—34.) PROSK.

Krüger, *Über die Herstellung, Zusammensetzung und Reifung Camembertartiger Weichkäse.* Bei Verss. zur Herstellung der Käse erhielt Vf. 18,07% frischen Käse, und 80,26% Molken. Die Käse zeigten die charakteristischen Schimmelvegetationen und nach vollendeter Reifung zinnoberrote Kolonieen. Von den Milchbestandteilen waren übergegangen:

	In die Molken.	In den Käse.	In den Verlust.
Fett	11,3 %	17,24%	0,2 %
Eiweifskörper	11,6 „	17,13 „	0,2 „
Milchzucker	79,6 „	4,70 „	1,6 „
Asche	60,6 „	1,56 „	1,3 „
Trockensubstanz	39,3 „	40,58 „	8,2 „
Wasser	85,9 „	59,42 „	1,8 „
Verhältnis von Fett : Eiweifs (Milch 100 : 100,6)	100 zu 93,3 „	100 zu 104,9 „	— —
Kalk	45,97„	53,05 „	0,99„
P_2O_5	53,60„	47,27 „	1,12„
MgO	41,35„	44,32 „	0,82„
Cl	58,73„	40,05 „	1,21„
K_2O	71,88„	26,60 „	1,49„
Na_2O	92,19„	5,89 „	1,91„
$CaO : P_2O_5$ (Milch 100 : 114)	100:133	100:97,8 „	— „

Die Zus. der Käse in verschiedenen Stadien ihrer Reifung war folgende:

	3 Tage nach dem ersten Salzen. Käse I.	14 Tage später. Käse II.	6 Wochen alt. Käse III.
Gesamtgewicht	278,42 g	247,59 g	206,42 g
Reaktion	sauer	sauer	neutral
Polarisation	0	0	0
Ätherextrakt	18,39%	21,17%	26,20%
Alkoholextrakt	5,27 „	5,55 „	6,11 „
In A. und Ä. unl.	21,67 „	24,55 „	29,99 „
Asche	3,33 „	4,83 „	4,20 „
Trockensubstanz	45,33 „	51,07 „	62,30 „
Wasser	54,67 „	48,93 „	37,70 „
Freie Säure $^1/_{10}$N.-Alkali für 100 g	0,607 ccm	21,1 ccm	0
CaO in der Asche	6,33%	—	—
P_2O_5 in der Asche	9,15 „	—	—
NaCl im Käse	1,17 „	2,69%	1,98 „
Rk. des Ätherextraktes	sauer	sauer	neutral
Rk. des Alkoholgehaltes	neutral	sauer	schwach alk.

Die Abnahme von W. betrug in 6 Wochen 16,97%. Bei Berechnung auf kochsalzfreie Substanz erhält man folgende Werte:

	Käse I.	Käse II.	Käse III.
Ätherextrakt	42,15%	44,09%	43,47%
Alkoholextrakt	9,19 „	6,97 „	6,85 „
Darin unl. Rückstände	45,03 „	45,23 „	46,02 „
Asche	3,73 „	3,71 „	3,66 „

In allen drei Prodd. (Milch, Käse und Molke) ist das Verhältnis zwischen Fett und Eiweifs das gleiche geblieben, was für die physikalischen und bakteriellen Eigenschaften der Käse von günstigem Einfluſs ist, weil die Fettkügelchen die Eiweifskörper umhüllen und vor Zers. schützen. Der Milchzucker verfällt der Zers. am meisten (18,7%). Der in der Schimmelschicht vorhandene rote Farbstoff zeigt Indol- u. Skatolrkk. Die Zunahme an in A. u. Ae. unl. Rückstand beruht auf einer Peptonisierung, denn die Käsemasse giebt schwache Peptonrk. Das Wachstum der Schimmelpilze wird durch die saure Rk. sehr begünstigt, dasjenige der Bakterien dadurch unterdrückt. Erstere verwandeln die saure Rk. in eine neutrale u. ist diese erfolgt, so tritt wieder saure Rk. ein. Vf. isolierte die bei der Reifung in Betracht kommenden Schimmelpilze durch Anlegung von Kulturen auf Brotbrei. (Molk.-Ztg. 1892. Nr. 20. 21 u. 22; VNa. **7**. 146—51.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

E. Biltz, *Chloroformium medicinale Pictet.* Im Anschluſs an seine frühere Arbeit (**92**. I. 952) exponierte Vf. gleichzeitig 3 Chlf. dem Sonnenlicht, und zwar a. das von A. befreite und dann h. rektifizierte Chlf.-Pictet; b. das ebenso behandelte gewöhnliche Chlf. und c. das lediglich k. behandelte Chlf.-Pictet (Waschen mit W. und hierauf folgend Entwässerung durch $CaCl_2$). Die Versa. ergaben, daſs sich alle drei Chlf. durchaus gleichmäſsig fortschreitend zers., und Vf. schlieſst daraus, daſs das vor der h. Destillation bewahrte Chlf.-Pictet ebenso wie das h. rektifizierte zu günstiger Jahreszeit in derselben kurzen Zeitfrist an Licht und Luft zers. wird, wie das gewöhnliche Chlf. Die Versa. wurden am 11. u. 12. August angestellt. (PCH. **33**. 601. Erfurt.) HEFELMANN.

J. D. Riedel, *Dulcin, ein neuer Süſsstoff.* Die chemische Fabrik J. D. RIEDEL in Berlin bringt unter diesem Namen ein chemisches Produkt in den Handel, das vermöge seiner groſsen Süſsigkeit und der von medizinischen Autoritäten festgestellten völligen Unschädlichkeit berufen zu sein scheint, dem Saccharin ernstliche Konkurrenz zu machen. Es handelt sich um das *p-Phenetolcarbamid*, $CO<^{NH-C_6H_4.OC_2H_5}_{NH_2}$, welcher Körper bereits im Jahre 1883 von BERLINERBLAU dargestellt und als Süſsstoff erkannt wurde, dessen kostspielige Gewinnungsmethoden aber bisher ein Hindernis für den allgemeinen Gebrauch waren. Nachdem es der chemischen Fabrik J. D. RIEDEL nunmehr gelungen ist, nach einem in den meisten Kulturstaaten zum Patent angemeldeten neuen Verf. die Darst. des Präparates aus dem p-Phenetidin auf das leichteste zu bewirken, wird das Präparat unter der Handelsmarke „Dulcin" eingeführt werden. Die von maſsgebender Seite in nächster Zeit zu erwartenden Veröffentlichungen über vergleichende Versuche zwischen Dulcin und Saccharin dürften allgemeines Interesse beanspruchen. (PZtg. **37**. 674.) ARENDT.

J. H. H. Stroink jun., *Bereitung und Untersuchung von Creolin für inneren Gebrauch.* Um das für Creolin zu verwendende Teeröl von organischen Basen zu befreien, löse man dasselbe in 95%igem A., füge 5% Schwefelsäure hinzu und fälle alsdann durch Wasserzusatz das nicht basische Öl wieder aus. Dabei wird gleichzeitig das in W. leichter l. Phenol entfernt. Gutes Creolin soll alkalisch reagieren,

und zwar sollen 100 ccm einer 5%igen Emulsion ca. 40 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure zur Neutralisation erfordern. Zur Prüfung auf Phenol verreibe man 30 Tropfen Creolin mit 1 g Sublimat, zur Fällung der Harzseife und füge 10 ccm PBzn K. ± 110° hinzu. Diese Bzn.-Lsg. giebt an W. nur Phenol ab, welches durch einige Tropfen Eisenchloridlsg. an der Violettfärbung erkannt wird. Basen werden mit 5%iger Schwefelsäure ausgekocht und durch Queckailberjodkaliumlsg. nachgewiesen. (NedPh. **4**. 291—94.) MUHLERT.

Schaerges, *Über Präparate zu Desinfektionszwecken.* Bekanntlich haben im Laufe der letzten 2 Jahre verschiedene Rohkresolpräparate der bisher angewandten, rohen Carbolsäure erfolgreiche Konkurrenz gemacht, und scheinen dieselben geeignet, sich dauernder Beachtung seitens der Hygieniker zu erfreuen. Die Präparate, die hier zunächst in Betracht kommen, lassen sich unterscheiden in sogen. Kresolseifen wie Creolin, Lysol, und in Kresollsg., wie Solveol, Solutol. Während *Creolin* mit W. gemischt emulgiert, l. sich Lysol klar darin auf; ebenso verhalten sich Solutol und Solveol zu einander, indem sich ersteres zur milchigen Flüssigkeit und letzteres völlig in W. l. Im *Solveol* liegt eine Auflösung von Kresolen in Salicylaten (salicylsaurem Natrium), im *Solutol* eine Lsg. von Kresolnatrium in Kresolen vor. Sämtliche genannte Präparate sind gut l. in Sprit.

Eine spirituöse Lsg. 1:10 (95% Alkohol) von Solutol (reinem und technischem) reagiert auf Phenolphtaleïn alkalisch, während Solveol, Creolin Artmann und Lysol keine Rk. zeigen. Des ferneren giebt verdünnte Eisenchloridlsg. (1 Teil Liquor Ph. auf 10 Teile Aqu. dest.) mit Solveol in weingeistiger, wie wässeriger Lsg. eine anfangs violette und dann durch die Salicylsäure mitbedingte schöne „violett-rote Färbung", während in der Lsg. von Creolin Eisenchlorid eine schmutzig-graubraune, in der Lsg. von Lysol eine gelbbraune und in der Lsg. von Solutol eine rotbraune Färbung bewirkt.

Die Ndd. verschwinden auf Zusatz von Salzsäure unter Rückbildung von Eisenchlorid, und es resultieren gelbe Lsgg. mit der Ausnahme, daſs bei Creolin sich beträchtliche Mengen von Harz ausscheiden. Aus vorhergehendem ergiebt sich folgende Tabelle:

Creolin. Artmann.	Lysol.	Solveol.	Solutol.
In Wasser: emulgierend.	Löslich.	Löslich.	Emulgierend.
Mit Phenolphtaleïn: keine Reaktion.	Keine Reaktion.	Keine Reaktion.	Rote Färbung.
Mit Fe_2Cl_6: schmutziggraubrauner Niederschlag.	Gelbbrauner Niederschlag.	Violettrote Färbung.	Rotbrauner (Eisenhydroxyd haltender) Niederschlag.
In HCl lösliche Harzausscheidung.	Löslich.		Löslich.

(SchwW. **30**. 426. Bern. Labor. C. HAAF.) ARENDT.

J. J. Hofmann, *Das fette Öl des Strophanthussamens.* Das aus braunem Strophanthussamen gepreſste Öl ergab die Jodzahl 89,3, die Verseifungszahl 190,6; das aus grünem Strophanthussamen gepreſste Öl lieferte die Jodzahl 96,5, die Verseifungszahl 193,7. F. der Fettsäuren 37°. Flüchtige Fettsäuren sind nur in geringer Menge vorhanden. (Jubiläumsschrift v. Nederland. Maatschappij der bevordering der Pharm. 1892. 38. PCH. **33**. 595.) HEFELMANN.

B. Fischer, *Zur Beurteilung des Kognaks.* Vf. beschreibt die Bereitung des Kognaks in der Charente und geht sodann zur Analyse desselben über. Wie E. Sell und W. Fresenius gelangt Vf. zu dem Schluſs, daſs die analytische Chemie bisher nicht im stande ist, auch nur halbwegs zuverlässige Verff. zur Erkennung von Kunstprodd. oder von Gemischen aus echtem Kognak und Kunstkognak anzugeben, wenn der Fälscher geschickt zu operieren versteht. Die Prüfung des Geruches und Geschmackes seitens wirklich sachverständiger Fachleute ergiebt, wie E. Sell hervorhob, in den weitaus neuesten Fällen eine sicherere Beurteilung, als die chemische Analyse. Für den Apotheker besteht daher noch die Schwierigkeit, Kognak zu liefern, der ein reines Weindestillat sein soll nach der Ph. G. III, falls er darunter nur französischen Kognak verstehen will, der, wie die Statistik lehrt, sehr stark verfälscht wird. Vf. weist am Schlusse darauf hin, daſs in neuerer Zeit in Deutschland, Ungarn und Portugal reine Weindestillate bereitet werden, die dem echten Kognak an Güte gleich stehen. (PZtg. **37**. 665—66.) Hefelmann.

F. Seiler, *Zur Gehaltsbestimmung der rohen Carbolsäure.* Vf. schlägt vor, die jetzt übliche Bezeichnung der rohen Carbolsäure als 100%ige fallen zu lassen und diese durch eine Angabe des Gehaltes an Phenolen (incl. der Kresole) zu ersetzen. Die sogen. 100%ige Carbolsäure des Handels führt diesen Namen, weil sie sich völlig in NaOH-Lsg. l., enthält aber nur 80% Phenole u. Kresole. Sogen. 25—30%ige Carbolsäure ergab 2—3% Phenole, sogen. 40—60%ige 3—5% Phenole u. 80%ige 50% Phenole. In keinem richtigen Verhältnisse zu dem Prozentgehalt der Handelscarbolsäuren an Phenolen steht der Preis der Säuren; in der sogen. 60%ige Carbolsäure mit nur 5% Phenolen wird z. B. der Gehalt an Phenolen 8-mal so teuer bezahlt als in der 100%ige. — Das vom Vf. zur Best. der Phenole benutzte Verf. ist folgendes: In ein Becherglas wägt man 100,0 Säure ab, setzt eine gleiche Menge Kalkmilch (aus 1 Tl. CaO u. 5 Tln. W.) zu und erhitzt unter starkem Umrühren im Dampfbade. Hierauf wird ein gleiches Vol. W. hinzugefügt und gut durchgerührt. Die Phenole gehen als Ca-Phenolate in Lsg., während Teer und Harze als unl. Seifen abgeschieden und flüchtige Substanzen verdampft werden. Die nur schwach braun gefärbte Ca-Phenolatlsg. wird mit wenig HCl zers. und die freien Phenole und Kresole durch Zusatz von NaCl an die Oberfläche gebracht. Nach Abtrennung der wss. Fl. werden die Phenole ohne weitere Reinigung gewogen. (SchwW. PZtg. **37**. 626—27.) Hefelmann.

A. Ross, *Zur Gehaltsbestimmung der rohen Carbolsäure.* Es werden einige Irrtümer berichtigt, die in den Arbeiten von Seiler (vorst. Ref.) und von Klisch (**92**. II. 943) enthalten sind. Auch Vf. konstatierte, daſs das Seiler'sche Kalkverf. falsche, d. h. zu niedrige Resultate liefert. Zutreffende Werte lieferte das von E. Schmidt (Pharm. Chemie II. 821) angeführte Verf. Nach diesem bindet man die Phenole nicht an CaO, sondern an Alkali und setzt zur besseren Trennung der beiden entstehenden Schichten etwas PAe. hinzu. Die Operation wird im geschlossenen Schütteltrichter ausgeführt, so daſs Phenolverluste durch Verdampfen ausgeschlossen sind. Die alk. Phenollsg. wird getrennt, event. durch ein genäſstes Filter filtriert, angesäuert und die Phenole durch NaCl ausgesalzt. Phenole sind nämlich in konz. NaCl-Lsg. so gut wie unl. Sind die ausgesalzten Phenole rein, so lösen sie sich ohne Färbung wesentlich in ca. 30 Tln. W. Etwa durch Alkali mit gel. Harze, Teer, Asphalt etc. liefern milchige Trübung oder flockige Ausscheidungen. Weiterhin verdampft man die erhaltenen Phenole und bringt den Rückstand als Verunreinigungen in Abzug. (PZtg. **37**. 666—67.) Hefelmann.

Paul Lohmann, *Zur Gehaltsbestimmung der rohen Carbolsäure.* Vf. bestreitet nicht, daſs die von Klisch (**92**. II. 943) und Ross (**92**. II. vorh. Ref.) angegebenen Verff. bei sorgfältiger Arbeit brauchbare Resultate liefern können, hält diese Verff.

jedoch für unzureichend, wenn es sich um eine erschöpfende Beurteilung der rohen Carbolsäure handelt. Letztere enthält, wie LUNGE vor Jahren schon hervorgehoben hat, nur Spuren von krystallisierbarem Phenol. Von der 50%ig. rohen Carbolsäure sagte LUNGE (Ind. des Steinkohlenteers. 1888) wörtlich: 50%ige Carbolsäure ist ein Kunstprod., welches nur in den Zeiten der Not auf dem Markte erscheint. Die rohe Carbolsäure des Handels ist heutzutage fast völlig frei von Phenol, ihr Wirkungswert ist daher ausschliefslich von dem Kresolgehalt abhängig. — Zur Feststellung des Kresolgehaltes empfiehlt Vf. das Verf. von CASTHELAZ. Man mischt 100 ccm flüssige Carbolsäure mit 100 ccm NaOH-Lsg. (D. 1,38) und verd. mit W. auf 1 l. Durch die Verd. werden die unverseifbaren Prodd. vollständig abgeschieden, und es resultiert eine ziemlich klare Lsg. Bei hochprozentiger Ware genügt eine 15%ige NaOH-Lsg. zur Erzielung einer klaren Lsg. Das Unverseifte wird mit Bzn. ausgeschüttelt, die Bzn.-Lsg. verdampft und der Rückstand gewogen. — Vf. modifiziert das angegebene Verf. wie folgt: 50 ccm Säure werden mit 50 ccm NaOH-Lsg. (D. 1,166—1,170) im Mischcylinder gemischt u. unter zeitweiligem Umschütteln 15 Minuten bei Seite gestellt. Darauf wird auf ca. 500 ccm mit W. verd. u. nach 30 Minuten die ausgeschiedenen Öle wiederholt mit kleinen Mengen Bzn. ausgeschüttelt. Die Bzn.-Auszüge werden im tarrierten Porzellanschälchen verdunstet. Auf diese Weise erfährt man nur den Gehalt an unverseifbaren Stoffen, da die rohe Carbolsäure aufser diesen und Kresolen bis zu 10% W. enthalten kann. Um den Kresolgehalt direkt ermitteln und die Art der Kresole feststellen zu können, unterwirft man die rohe Carbolsäure direkt der fraktionierten Destillation. Beispiele:

100 ccm 100%ig. Carbolsäure des Handels ergaben:

	I. (D. 1,0474).	II. (D. 1,0326).	III. (D. 1,0496).
Beginn des Siedens	103°	100°	100°
Bis 160°	9,5 ccm	9,0 ccm	11,0 ccm
	(incl. 1,5 „	7,5 „	9,0 „ W.)
Bis 185°	2,5 „	2,0 „	1,0 „
Bis 195°	38,0 „	49,0 „	70,8 „
Bis 200°	30,0 „	30,5 „	11,5 „
Bis 205°	16,0 „	3,7 „	2,8 „
	96,0 ccm	94,2 ccm	97,1 ccm
Ab für Wasser	1,5 „	7,5 „	9,0 „
Kresole	94,5 ccm	86,7 ccm	88,1 ccm

Der Rest: 4,0—5,8—2,9 ccm bestand aus unl. Teerölen, deren Gehalt nach dem NaOH-Verf. zu 4,6—6,2—3,4 ccm ermittelt wurde. — In den chemischen Fabriken geschieht die Wertbestimmung der rohen Carbolsäure ausschliefslich nach dem Destillationsverfahren, während man die Säure ohne Rücksicht auf den Wassergehalt nur nach der Löslichkeit in NaOH-Lsg. handelt. (PZtg. **37**. 679—80. Berlin. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Delahousse, *Die Emulsionen des schweren Steinkohlenteeröles als Ersatz des Kresols.* Als einen billigeren und ebenso wirksamen Ersatz des Creolins empfiehlt Vf. eine Mischung von 5000 Teilen Schweröl von D. 1,05, 1000 Teilen Kolophonium, 600 Teilen Natronlauge, D. 1,332, und 1000 Teilen grüner Seife. Zuerst wird das Kolophonium bei mäfsiger Wärme in dem Schweröl aufgelöst, dann Natronlauge und grüne Seife zugegeben und durch ein Tuch gegeben. Das Prod. stellt einen Sirup dar vom Aussehen und Geruch des Kresols, seine wässerige Emulsion kann auf 60° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. (JPCh. [5.] **26**. 390.) MUHLERT.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. O. Saligny, *Über die Anthracite von Skela und des Badeancathales in Rumänien.* Der Anthracit von Skela ist ein Teil jener Zone der mesozoischen Formation, die, von Eruptivgesteinen und Erzlagerstätten begleitet, sich vom Cemea- bis zum Dâmbovitagebirge erstreckt. Der Anthracit ist tiefschwarz, hat Glasglanz, D. 1,78, Härte 2—3 und verbrennt sehr schwer unter Hinterlassung von wenig weißlicher Asche. Ähnlich ist der Anthracit des Badeancathales, aber etwas weniger dicht und etwas leichter verbrennlich. Die Zus. ist:

	hygr. W.	fester C	brennbare flücht. Bestandteile	frei von W. u. Asche: C	H	O+N+S
Anthracit von Skela	6,23	88,37	3,84	96,30	1,13	2,58
Anthracit d. Badeancathales	3,77	89,49	4,64	96,05	1,80	2,15

(Ö. **40**. 545—46.) BODLÄNDER.

A. Koch, *Mineralogische Mitteilungen aus Siebenbürgen* (vgl. **91**. I. 430). Wasserklare Quarzkrystalle in Gehäusen von Natica. — Gekrösegips von Klausenburg. — Neogener bituminöser Kalk von Bekasbach bei Klausenburg mit 3,87 Bitumen. — Gediegen Tellur von Nagyag. Ein Erzgang in schwefelhaltigem Grünsteindacit führt Manganblende, Blättererz (?Blättertellur. Ref. SR.) und gediegen Tellur, letzteres in 3 cm langen, 1 cm breiten, stängelig-derben Partien. — Stängeliger Aragonit in Mandeln, Quarzgeoden mit Rosenquarz und Bergkrystall, blauer Chalcedon in bis 10 cm dicken Trümern u. Barytkrystalle auf Klüften wurden im Gebiete des Augit-Andesit von Kis-Kapus aufgefunden, merkwürdigerweise aber führt das Gestein in Hohlräumen oder auf Trümern auch *Asphalt*. — Hieran schließen sich noch Mitteilungen über Vorkommen ganz gewöhnlicher Mineralvorkommnisse wie Gips, Calcit, Markasit, Hämatit, Pyrit, die weder mineralogisch, noch geologisch etwas Bemerkenswertes darbieten. (Medic. u. naturw. Mitteil. aus Ung. 1890. 229—42.; MJa. 1892. I. 39—41. Ref. BAUER.) SAUER.

L. Dell' Erba, *Über Sodalith-Pyroxen-Sanidinit von St. Elma bei Neapel.* Bis 2 cm große Sanidine, Augit, Hornblende und Biotit liegen in einer mittel- bis feinkörnigen Grundmasse von *Sodalith*, Augit, Hornblende, Nephelin, Apatit u. Hämatit, wozu etwas Olivin und Plagioklas kommen. Auch Glaseinschlüsse fehlen nicht. Eine Analyse dieser im Tuff Einschlüsse bildenden Massen lieferte folgende Resultate:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO + MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Cl	Mn
57,68	22,14	4,73	1,42	12,06	2,04	0,12	0,85	Sp.

(RRap. **6**. 1—16; MJa. 1892. I. 72—73. Ref. TOULA.) SAUER.

P. Jeremejew, *Über Krystalle von Kupferglanz aus dem Turjin'schen Kupferbergwerk.* Die Krystalle sitzen auf dichtem Kupferglanz, Calcit, porösem Limonit, bez. lockerem Eisenocker. Vf. fand folgende Pyramiden: (113), (112), (111); brachydiagonale Domen: (023), (011), (021); vertikale Prismen: (110), (230), (130); Pinakoide: (010), (001); Zwillingsverwachsungen nach dem Prisma (110), nach einer Fläche der Pyramide (112), nach dem Brachydoma (032). Das neu berechnete Axenverhältnis lautet: a : b : c = 0,582 085 : 1 : 972 315. (Russ. mineral. Ges. **25**. 315—25.; MJa. 1892. I. 37—39. Ref. CHRUSTSCHOFF.) SAUER.

G. Bodländer, *Entstehung von Melilith beim Brennen von Portlandcement.* Neben scharfgebrannten Cementklinkern wurde beim Entleeren einer Ringofenkammer der Cementfabrik Ascania in Nienburg a. d. Saale eine porösdrusige Masse gefunden,

in deren Hohlräumen kleine tetragonale, von Basis, Säule und Querfläche begrenzte bräunlichgelbe Krystalle von *Melilith* hineinragen. Im Dünnschliff läfst derselbe, parallel zur Basis geschnitten, in Übereinstimmung mit der krystallographischen Kontur angeordnete, zahlreiche Einschlüsse erkennen. Der Charakter der Doppelbrechung erwies sich als positiv. Neben Melilith wurden in der krystallinen Masse stark doppelbrechende, schwach gelbliche Körnchen eines zweiaxigen Minerales, wahrscheinlich Olivin, dazu Magnetit, endlich spärliche Blättchen von Biotit und Apatit beobachtet. Eine Analyse des Meliliths ergab folgende Werte für:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
37,96	9,46	2,93	34,75	12,77	1,53	0,64

welche die Zus. eines Meliliths anzeigen, mit Ausnahme des etwas hohen MgO-Gehaltes. Doch dürften obige Zahlen bei dem Reichtum des Minerales an fremden Einschlüssen überhaupt nur Näherungswerte bedeuten.

Was die Entstehung des Meliliths in vorliegendem Falle betrifft, so ist zu bemerken, dafs der Ofen mit einem innigen Gemisch von Thon und Kalk beschickt wird, welches nach dem Brennen etwa aus 60% Monoxyden, 14% Sesquioxyden und 23% SiO_2 besteht, sonach bei weitem basischer als der Melilith ist und nur sintert, nicht schmilzt. Nur da, wo diese basische Masse an die sauren Gestellsteine angrenzt, findet lokale Ein- und Umschmelzung statt, und als Prod. dieser ging offenbar der Melilith hervor. Da der zur Herstellung des Cementes verwendete Kalkstein stark dolomitisch ist, so erklärt sich auch der hohe MgO-Gehalt dieses künstlichen Meliliths. (MJa. 1892. I. 53—56.) SAUER.

G. Firtsch, *Rumphit, ein neues Mineral.* Auf Klüften des Pinolithes am Dolomitstock von Jassing (St. Michael, Ober-Steiermark) wurde ein weifses, mildes, feinschuppiges, basisch vollkommen spaltbares v. d. L. unschmelzbares, durch HCl und H_2SO_4 nicht zersetzbares Mineral aufgefunden und auf Grund der nachfolgenden Analyse als neues Mineral bezeichnet. Die Blättchen erwiesen sich als optisch einaxig, sie vereinigen sich zuweilen zu helminthartig gekrümmten Aggregaten. H. = 1,5; D. = 2,675.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O
30,75	41,66	3,61	0,89	12,09	13,12.

Das W. geht erst bei Rotglut fort.
(SWi. **99**. 1—5. [1/7.*] 1890; MJa. 1892. I. 31—32. Ref. BAUER.) SAUER.

F. v. Sandberger, *Hyalophan auf Klüften des Buntsandsteines am Steinberge bei Waldau, unweit Furtwangen.* Das Mineral bildet weifse, dünne Überzüge, von denen Vf. mittels qualitativer Prüfung nachwies, dafs sie aus SiO_2, Al_2O_3, BaO, auch etwas Kali, Natron u. Kalk bestehen. Es wird hieraus geschlossen, dafs Hyalophan, der sonst so seltene Barytfeldspat vorliegt, der sonach hier als Neubildungsprodukt im Buntsandstein aufzufassen wäre (Ob die Barytreaktion nicht auch als mechanische Beimengung des im Buntsandstein so weit verbreiteten $BaSO_4$ zu Orthoklas erklärt werden könnte, erscheint uns so lange nicht ausgeschlossen, als nicht ganz sicher die Abwesenheit von H_2SO_4 in diesen Überzügen festgestellt ist. D. Ref.). — *Grammatit im Speckssteinlager von Wunsiedel.* Neuerdings wurden hier ziemlich unveränderte Säulchen des Grammatits im Speckstein eingewachsen aufgefunden, daneben auch solche, die eine vollkommene Umwandlung in Speckstein erkennen lassen. Man kann an diesen sehr vollkommenen Pseudomorphosen, die sich bisweilen herauslösen, noch den Hornblendesäulenwinkel feststellen. (MJa. 1892. I. 67—69.) SAUER.

A. Lacroix, *Dioptas vom französischen Congo.* Der Vf. vervollständigt die von JANNETTAZ (vgl. **90**. II. 719) gegebenen Notizen über dieses neue, dem sibirischen

sehr ähnliche Vorkommen. Er beobachtete die Flächen $(10\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$, weniger häufig die Hemiëder π $(31\bar{4}2)$ und π $(12\bar{3}2)$, selten auch $(01\bar{1}2)$ und $(10\bar{1}0)$, letztgenannte Fläche überhaupt neu für Dioptas. Starke Streifung der Vertikalflächen weist auf das Vorkommen von zwölfseitigen Prismen hin. Charakteristisch für das Vorkommen im Congogebiete ist die polysynthetische Natur der Krystalle, die, wenn sie lang gestreckt sind, in strahlige Aggregate übergehen. Das optische Bild ist demjenigen, das Aragonit u. Mk. darbietet, sehr ähnlich; gefärbt sind namentlich die durchsichtigen Stücke schön smaragdgrün; daneben kommen malachitgrüne bis schwarzgrüne vor. Von den Fundorten liegt der eine (derselbe, dem die von JANNETTAZ gesammelten Stücke entstammen) am Ufer eines Baches bei Mindouli, zwei Gehstunden von Comba in der Richtung nach Brazzaville. Die Stücke rühren von rohen bergmännischen Unternehmungen der Eingeborenen auf Kupfererze her. Aufser Rotkupfer, Malachit und Kupferlasur findet man an gleicher Stelle etwas Bleiglanz u. Kieselkupfer, wie denn auch das schon von JANNETTAZ beschriebene gediegene Silber in Kalkspat von hier stammt, nach LACROIX jüngere Bildungen, als der Dioptas. Hier sowohl, wie an einem zweiten Fundorte nördlich von Mindouli (der namentlich flächenreiche Krystalle geliefert hat) liegen Quarzklöcke und Kalksteinstücke in einem roten Thon; der Dioptas imprägniert zum Teil den Quarz, zum Teil füllt er Sprünge im Quarz und Kalkstein aus und ist mitunter mit einer jüngeren Quarzgeneration, seltener mit einem gelben Flufsspate bedeckt. Über die geologische Konstitution der Gegend weifs man nur, dafs sich in einem fossilienfreien Kalksteine Quarzgänge vorfinden, durch deren Zertrümmerung offenbar die erwähnten Quarzblöcke entstanden sind. Als weitere Fundorte, aber weniger bekannt, werden noch die Kupfergruben von Boukou Shongho, drei Tagereisen südöstlich von Mindouli, und Katanga, südlich von Stanley Falls angegeben. (Cr. **114**. 1384—86. 7/6.) NIES.

R. V. Matteucci, *Das Trachytgebiet von Roccastrada (Maremma Toscana).* Aufser den die Hauptmasse bildenden Trachyten finden wir hier vertreten: carbonische Quarzitschiefer, rhätischen Dolomit, grobkrystalline Kreidekalke, Flyschkomplexe mit zahlreichen, bronzitführenden Serpentinmassen und Diabasen, in welchen Euphotide (gabbroartige Gesteine) gang- und bankartig auftreten. An der Grenze der letzteren mit den Diabasen stellen sich Kupfererze ein. Das Miocän (mittleres) ist durch Thone und Mergel mit Lignitlagern vertreten, das Pliocän endlich (Thone, Sande u. Kalke) bildet die Basis der Trachytformation. Die Trachyte sind über 6 Distrikte verteilt: Roccastrada, Sassoforte, Grottani, Torniella, Roccatederighi und Caminino, der erste nimmt einen Flächenraum von etwa 14 qkm, jener von Grottani einen solchen von 56 qkm ein. Man vermag drei Abänderungen von Trachyt zu unterscheiden: graue feinkörnige, rötliche gröbere und ausgesprochen porphyrische Varietäten. Als Bestandteile werden angeführt: Quarz, Sanidin, Plagioklas, Cordierit, Biotit, Hypersthen, Almandin, Magnetit, Pyrit, Limonit. (Boll. R. com. geol. d'It. **22**. 237—99.; MJa. 1892. I. 73—74. Ref. TOULA.) SAUER.

G. Strüver, *Beiträge zur Kenntnis des Granites des unteren Valsesia.* Der nach seinem Altersverhältnis zum angrenzenden Gneifs noch nicht näher gekannte Granit des Valsesia ist bei Isolella ein mittelkörniger, porphyrischer, quarzreicher Granit mit accessor. Granat. Die Orthoklase werden 5—6 cm grofs. Auffällig sind die Übergänge in Gneifs. (Da Vf. den Granit für eruptiv ansieht, so fragt es sich, wie sind die Übergänge in Gneifs zu deuten. Druckbreccien werden aus dem Gebiete zwar erwähnt, doch fehlt ein Hinweis auf Gneifs. Sauer.) (Mem. R. Acc. d. Lincei. (4.) **6**. 426—55.; MJa. 1892. I. 71—72. Ref. TOULA.) SAUER.

L. Milch, *Petrographische Untersuchungen einiger ostalpiner Gesteine. Mit Vorwort von* **F. Frech**: *Über das geologische Vorkommen der beschriebenen Gesteine.* Aus dem Untercarbon des Nötschgrabens werden stark veränderte *Diabase*, breccien-

artige *Konglomerate* und als Grenzglieder der letzteren dichte, graugrüne Gesteine beschrieben. An der Südseite der Karnischen Alpen treten *spilitische Mandelsteine*, metamorphe Gesteine der *Diabasfamilie* und *porphyritische Gesteine* auf. Von Forst zwischen Eeissach und Kirchbach im Gailthal werden *Quarzphyllite* und ein *dioritisches Ganggestein* beschrieben. Alle Diagnosen stützen sich ausschliefslich auf Unterss. u. Mk., nur vom erstgenannten Gestein, einem zu den saureren Gliedern der Familie gehörigen *Diabas*, ist folgende Partialanalyse der Arbeit beigegeben:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
52,55	18,86	8,76		6,83	5,58	n. bestimmt.	

(Sep. vom Vf. 1—19. 16/11.) NIES.

E. Bosshard, *Neue Analysen der Sauerquellen des Kurhauses St. Moritz.* Es wurden die Wässer der beiden Quellen des Kurortes St. Moritz im Engadin untersucht. 10 000 g W. enthielten:

	Alte Quelle	Paracelsusquelle		Alte Quelle	Paracelsusquelle
Cl	0,26133	0,27993	$(NH_4)_2O$	0,00984	0,00918
Br	0,00328	1,00115	Ca_2O	Spur	Spur
J	0,00009	0,00003	Li_2O	0,00315	0,00328
F	0,00239	0,01691	CaO	4,34341	4,91770
SO_3	1,62112	1,90513	SrO	0,00043	0,00051
CO_2	36,89780	38,12601	BaO	Spur	Spur
N_2O_5	0,00131	0,00235	MgO	0,62931	0,64151
SiO_2	0,37150	0,59132	FeO	0,15211	0,18103
B_2O_3	0,01627	0,02335	$Fe(OH)_3$ suspendiert	—	0,05016
P_2O_5	0,00132	0,00133	MnO	0,02210	0,02471
K_2O	0,08013	0,08634	Al_2O_3	0,00057	0,00040
Na_2O	2,61920	2,91672	org. Substanz	Spur	Spur
D	1,00218	1,00236	T	5,4° C	5,4° C

1000 ccm der Gase enthielten:

	Alte Quelle	Paracelsusquelle
CO_2	971,2 ccm	963,4 ccm
O_2	1,6 „	3,5 „
N_2	27,2 „	33,1 „

Werden die kohlensauren Salze als wasserfreie Dicarbonate berechnet, so ergiebt sich in 10 000 g W.:

	Alte Quelle	Paracelsusquelle
Calciumdicarbonat	11,15568	12,61028
Magnesiumdicarbonat	1,98271	2,01060
Strontiumdicarbonat	0,00079	0,00095
Eisendicarbonat	0,33787	0,40217
Mangandicarbonat	0,04952	0,05537
Natriumdicarbonat	2,99921	3,16073
freie CO_2 bei 0° und 760 mm	13 607,0 ccm	13 652,0 ccm
freie CO_2 bei 5,4° und 615 mm (mittlerer Barometerdruck in St. Moritz)	17 147,9 „	17 170,6 „

Seit 1853 hat die Zus. der Quellen keine wesentliche Änderung erfahren. (SchwW. **30**. 432—33. 28/10. Winterthur.) BODLÄNDER.

E. D. Kislakowsky, *Über den Meteoriten von Turgaisk* (Nikolaewer Kreis). Derselbe wurde 1880 beim Pflügen in 2 gegen 32 und 16 kg schweren Blöcken gefunden; es ist ein Eisenmeteorit, der beim Ätzen mit verd. HNO_3 die WIDMANNSTÄTTEN'schen Figuren liefert. Der Kamazit, der überall Blättchen und Körner von Schreibersit umschließt, zeigt Ätzlinien und Grübchen und zum Teil grobkörnige Struktur, der Plessit ist reich an Tänitkämmen. Beim Auflösen des Fe in konz. HNO_3 blieb ein Rückstand, der im Dünnschliff als Olivin, Anorthit und Schreibersit bestimmt wurde. Drei verschiedene Stücke des Eisens ergaben ein D. von: 6,36; 6,60; 6,92. Mit k. HNO_3 gingen in Lsg.: 78,51%.

	Fe	Ni	Co	P	Cu	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2
Lösung . . .	73,00	3,85	1,63	0,02	Sp.	—	—	—	—
Rückstand . . .	2,99	1,15	—	0,30	—	2,86	1,56	4,77	7,67
Schreibersit . .	60,08	31,58	—	8,26	—	—	—	—	—

Der Schreibersit würde der Formel $(FeNi)_3P$ entsprechen, und die Zus. des Meteoriten sich ergeben zu: 3,85 Schreibersit, 9,88 Olivin; 8,06 Anorthit, 78,25 Nickeleisen (93,50% Fe, 4,82% Ni, 2,08 Co). (Bull. Soc. Imp. des Natural. de Moscou. 1890. **2**. 187—99; MJa. 1892. I. 51—52. Ref. COHEN.) SAUER.

E. Cohen, *Meteoreisenstudien II.* (Vgl. **91**. II. 571. Ref. NIES, und **91**. II. 882. Ref. SAUER). Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der früher gemeinschaftlich mit E. WEINSCHENK durchgeführten Unterss. Im allgemeinen kamen dieselben Methoden wie früher zur Anwendung, nur wurde die Sonderung der magnetischen Teile unter A. mit einem schwachen Magnet vorgenommen, da bei Behandlung der trockenen Substanz leicht auch die kohligen Bestandteile am Magnet hängen bleiben. Zur Trennung von Fe, Ni und Co wurde ersteres 2—3 mal mit essigsaurem Natrium gefällt, dann zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Schwefelammonium, schließlich zweimal mit Ammoniak bei Anwesenheit von Salmiak. P wurde durch Fällen vermittels molybdänsauren Ammoniums als pyrophosphorsaures Magnesium gefällt, weil Schwefeleisen nicht ganz unl. in Schwefelammonium ist. Ni und Co wurden elektrolytisch gefällt.

1. *Glorieta Mountain, Canoncito, Santa Fé County, Neumexiko.* Die früheren Unterss. hatten nicht nur für Schreibersit, sondern auch für Tänit eine sehr ungleiche Verteilung ergeben, zu deren weiterer Konstatierung die aus den drei untersuchten Stücken gewonnenen Lsgg. von E. MANTEUFFEL analysiert wurden (A). Nach Abzug des Schreibersits würden die Lsgg. die Zus. unter B., die gesamten Stücke unter Beiziehung der früheren Resultate die Zus. unter C. ergeben:

	A.			B.			C.		
	I	II[1]	III	I	II	III	I	II	III
Fe	90,67	90,37	91,11	91,07	90,20	91,46	89,64	88,43	90,05
Ni	8,21	9,22	8,00	8,20	9,17	8,00	9,60	10,90	9,37
Co	0,72	0,63	0,54	0,73	0,63	0,54	0,76	0,67	0,58
P	0,05	0,03	0,03	—	—	—	—	—	—
Cu	n. bestimmt		0,01	—	—	—	—	—	—
Summe	99,65	100,25	99,69	100	100	100	100	100	100

[1] Mittel aus zwei Bestimmungen.

Nimmt man für Kamazit die Formel $Fe_{14}Ni$ mit 93,11% Fe u. 6,89% Ni + Co an, für Tänit 63,04% Fe und 36,96% Ni + Co, so berechnen sich die relativen Mengen für die verschiedenen Stücke desselben Eisens:

	I	II	III
Kamazit	88,46	84,44	89,82
Tänit	11,54	15,56	10,18.

Die Berechnung der gesamten mineralogischen Zus. ergiebt unter Beifügung der mittleren unter IV:

	I	II	III	IV
Kamazit :	85,59	81,97	82,46	82,69
Tänit, schreibersitfrei ber. . .	11,17	15,10	9,35	11,34
Schreibersit	3,16	2,85	8,11	5,89
Kohlige Substanz	0,08	0,08	0,08	0,08.

Die Zahlen der letzten Spalte werden benutzt, um eine mittlere elementare Zus. zu berechnen, wobei im Gegensatz zu den Angaben von EAKINS (1885), der Cu, Zn, Sn, Si, Cr und Mn gefunden hatte, die Abwesenheit dieser Stoffe ausdrücklich konstatiert wird:

Fe	Ni	Co	P	Kohlige Subst.	Summe
87,88	10,40	0,72	0,92	0,08	100.

2. *Oktibbeha County, Mississippi.* Da TAYLOR (1857) für dieses Eisen einen auffallend hohen Gehalt von Ni gefunden hatte, glaubte der Vf., die Unters. wiederholen zu müssen, fand aber diese ältere Angabe durchaus bestätigt.

1. COHEN's Analyse (zur Bestimmung der selteneren Bestandteile reichte die geringe Menge des verfügbaren Materials nicht aus). — 2. Dieselbe nach Abzug des Schreibersits (Fe_8NiP) auf 100 berechnet. — 3. TAYLOR's Analyse. — 4. Werte der Formel Fe_8Ni_8.

	Fe	Ni	Co	Cu	P	Al	Si	Ca	Summe
1.	37,24	62,01	0,72	0,28	0,15	n. bestimmt			100,40
2.	36,91	62,08	0,73	0,28	—	—	—	—	100
3.	37,69	59,69	0,40	0,90	0,10	0,20	0,12	0,09	99,19
4.	36,39	63,61	—	—	—	—	—	—	100.

3. *Babbs Mill, Green County, Tennessee.* Zwei Eisen sind von diesem Fundorte beschrieben worden: eines von BLAKE, das in der früheren Arbeit des Vfs. (**91.** II. 573, Anal. Nr. 4) einer kontrollierenden Unters. unterworfen wurde, ein anderes von TROOST (1845), SHEPARD (1847) und CLARK (1852), für welches jetzt neues Material für eine wiederholte Analyse zur Verfügung stand. Dieselbe lieferte in guter Übereinstimmung mit CLARK's älterer Unters.: 1. Analyse. — 2. Dieselbe schreibersitfrei auf 100 berechnet:

	Fe	Ni	Co	P	Unl.	Summe
1.	81,54	17,74	1,26	0,11	0,05	100,70
2.	81,20	17,54	1,26	—	—	100.

Hiernach würden die beiden Eisen verschieden in der Zus. sein. Der Vf. ist nun geneigt, den Grund dieser Verschiedenheit nicht in zweierlei Funden, zufällig an demselben Orte gemacht, zu suchen, sondern in einer Eigentümlichkeit der sogen. Capeisen, in der Zus. auch an demselben Stück stark zu wechseln.

4. *Schwetz a. d. Weichsel, Preußen* (vergl. **91.** I. 573. Anal. Nr. 9—11). Zur Kontrolle der früheren Analyse wurde eine Platte von etwas über 56 g Gewicht in 1HCl + 20 aq. aufgelöst, eine Operation, die 53 Tage in Anspruch nahm, und bei welcher sich Kohlenwasserstoffe, aber kein Schwefelwasserstoff entwickelte. In Lsg. gingen 98,61% Nickeleisen; im Rest verblieben 0,36% „zackige Stücke", 0,31% schwammige Partien (vermutlich feinste Tänitblättchen), 0,58% Tänit und 0,14% Kohle und etwas Rost. Eine von E. MANTEUFFEL ausgeführte Analyse der Lsg.

ergab die Werte unter A., woraus die Zus. des Ganzen unter B. berechnet wird, indem die „zackigen Stücke" als Kamazit betrachtet werden. Aus der gefundenen Phosphormenge (0,0255%) berechnet sich der Schreibersitgehalt zu 0,1659%; vielleicht aber beruht diese gegen RAMMELSBERG's Angaben (1851) auffallende Geringfügigkeit auf einer ungleichen Verteilung des Schreibersits.

	Fe	Ni	CO	Cu	P	Kohle[1]	Summe
A.	92,01	7,55	0,68	0,02	0,03	—	100,29
B.	91,36	7,77	0,68	0,02	0,03	0,14	100.

[1] Und etwas Rost.

5. *Ivanpah, San Bernardino County, Kalifornien.* Unter Zurückziehung der früheren Analyse (**91.** I. 573. Anal. Nr. 7), in der die Kobaltbestimmung zu hoch ausgefallen ist, veröffentlicht der Vf. die folgende von E. MANTEUFFEL ausgeführte Analyse der Lsg., aus der sich die Zus. der Hobelspäne, wie unter B. aufgeführt, berechnen läfst.

	Fe	Ni	Co	Cu	P	Rückst.	Summe
A.	92,68	7,43	0,66	0,01	0,03	—	100,81
B.	91,18	7,63	0,66	0,01	0,03	0,49	100.

6. *Chupaderos, Huejuquilla (Jimenez), Chihuahua, Mexiko.* Zur Vervollständigung der früheren Unterss. (vergl. **91.** I. 573. Anal. Nr. 12) führte E. MANTEUFFEL noch zwei Analysen aus, die den Ausgangspunkt für mehrere Berechnungen abgaben.

1. Analyse der Lsg. — 2. Dieselbe schreibersitfrei auf 100 berechnet. — 3. Isolierter Tänit. — 4. Derselbe schreibersitfrei berechnet. — 5. Berechnung der Zus. der ganzen Platte, Werte, die zu 87,70% Kamazit, 10,24% Tänit und 2,06% Schreibersit führen:

	Fe	Ni	Co	Cu	P	Kohle	Summe
1.	90,10	8,75	0,81	0,02	0,09	—	99,77
2.	90,52	8,64	0,82	0,02	—	—	100
3.	64,81	32,94	1,35	—	0,64	Spur	99,74
4.	65,39	33,20	1,41	—	—	—	100
5.	89,48	9,30	0,88	0,02	0,32	Spur	100.

Die Prüfung auf Mn, Cr, As, Sb ergab negative Resultate. Da die Analyse eines anderen Stückes Resultate ergab, die sich mit den gewonnenen decken, wenn man das Eisen schreibersitfrei berechnet, so wird auch hier auf eine sehr ungleiche Verteilung des Schreibersits geschlossen.

7. *Misteca, Oaxaca, Mexiko.* Die zur Unters. zur Verfügung stehenden Platten zeigten Löcher, die vermutlich durch das Herausfallen beigemengten Schreibersits entstanden sind. An einer Seite waren die Platten von einer Brandrinde begrenzt, unter welcher sich noch eine scharf abgegrenzte, hellgraue Zone, wie die Brandrinde in HCl schwer l. und stark magnetisch, unterscheiden liefs. In 1HCl + 20 aq war das Eisen unter Entwicklung von H_2S zuerst leicht löslich, der Rest aber selbst in 1HCl + 10 aq. nur schwierig. Die Sonderung ergab: 86,38% lösliches Nickeleisen, 0,61% Tänit, 3,58% zackige Stücke mit etwas Tänit, 0,61% Schicht unter der Rinde, 3,03% Rinde, 5,37% Rinde mit Schreibersit, 0,42% unmagnetischen Rückstand, vorherrschend quarzähnliche Körner, grüne, pleochroitische Fragmente, farblose, doppeltbrechende Körner und isotrope Splitter. An Analysen wurden ausgeführt:

1. COHEN: der Tänit wurde in Kupferchloridchlorammonium gel., der Kohlenstoff als Kohlensäure bestimmt. — 2. Dieselbe Analyse, schreibersitfrei berechnet. — 3. E. MANTEUFFEL: Lsg., Fe und Ni Mittelwerte aus zwei Bestimmungen. — 4. Dieselbe Analyse, schreibersitfrei berechnet. — 5. E. MANTEUFFEL: ein zweites

Stück des Eisens. — 6. Dieselbe Analyse schreibersitfrei auf 100 berechnet. — 7. Für die ganze Platte (aber nach Abzug von Schreibersit, Rinde und Schicht unter der Rinde) berechnete Zus., einer mineralogischen Zus. aus 92,81% Kamazit, 6,72% Tänit und 0,47% unmagnetischem Rückstand entsprechend.

	Fe	Ni	Co	Cu	C	P	Rückst.	Summe
1.	68,98[1]	29,71	0,59	—	0,36	0,36	—	100
2.	39,30	29,73	0,60	—	0,37	—	—	100
3.	90,71	8,24	0,65	0,01	—	0,39	—	100
4.	91,63	7,69	0,67	0,01	—	—	—	100
5.	92,07	8,21	0,70	—	—	0,24	—	101,22
6.	91,63	7,69	0,67	0,01	—	—	—	100
7.	91,07	7,77	0,66	0,01	0,02	—	0,47	100.

[1] Die Analyse ergab 73,54% Fe; da aber die Summierung statt 100 104,56 lieferte u. das Kupferchloridchlorammonium sich als eisenhaltig erwies, so wurden die überschiefsenden 4,56% am Eisen zum Abzug gebracht.

8. *Nelson County, Kentucky.* Die Geringfügigkeit des Materials liefs eine Isolierung der einzelnen Bestandteile nicht zu. A. ist die von E. MANTEUFFEL ausgeführte Gesamtanalyse, B. dieselbe auf 100 Teile schreibersitfreies Material berechnet. Die ältere Analyse von L. SMITH (1860) hatte einen auffallend geringen Gehalt an Nickel und Kobalt ergeben.

	Fe	Ni	Co	Cu	P	Summe
A.	91,86	7,11	0,65	0,01	0,15	99,77
B.	92,42	6,91	0,66	0,01	—	100.

9. *Wichita County, Rio brazos, Texas.* Zur Vervollständigung früherer Unterss. (vergl. **91**. I. 573. Anal. Nr. 17 u. 18) analysierte E. MANTEUFFEL die Lag., wobei er die Werte unter 1. erhielt, die unter 2. schreibersitfrei berechnet sind; 3. ist die für 84,98% Kamazit, 2,64% Tänit, 6,34% Schreibersit und 6,04% Cohenit berechnete Zus., wenn ein Schreibersit von der Formel Fe_3NiP und mit 1,30% Co in Abzug kommt; 4. dieselbe nach Abzug von Schreibersit und Cohenit:

	Fe	Ni	Co	Cu	P	C	Summe
1.	92,37	6,74	0,59	0,03	0,03	—	99,76
2.	92,67	6,71	0,59	0,03	—	—	100
3.	89,36	8,62	0,72	0,02	0,97	0,31	100
4.	92,26	7,13	0,58	0,03	—	—	100.

10. *Magura, Szalanicza, Arva, Ungarn.* E. MANTEUFFEL analysierte die Lag. (Anal. 1) (vergl. **91**. I. 573. Anal. Nr. 14—16) der an gröfseren Cohenitkrystallen armen Varietät. Die Werte sind Mittel aus zwei untereinander sich fast ganz deckenden Analysen, so daſs der bedeutende Mangel sich nur durch einen Irrtum beim Abmessen der Fl. erklären läſst; es ist deshalb unter Nr. 2 die Analyse auf 100 umgerechnet, unter Nr. 3 schreibersitfrei. Auch die zackigen Stücke derselben Varietät kamen zur Unters. (Nr. 4 und 5, letztere schreibersitfrei). Unter Nr. 5 ist die chemische Zus. der Gesamtplatte berechnet, die sich aus einem Gehalt von 73,40% Kamazit, 11,06% eckige Stücke, 10,44% zackige Stücke, 0,12% Tänit, 2,09% Schreibersit und 2,89% Cohenit nach Abzug des kohlehaltigen Rostes ergiebt:

	Fe	Ni	Co	Cu	C	P	Summe
1.	88,43	5,87	0,80	0,02	—	0,09	95,21
2.	92,88	6,17	0,84	0,02	—	0,09	100
3.	93,15	5,98	0,85	0,02	—	—	100
4.	93,75	5,65	0,61	—	0,20	0,18	100,39
5.	93,89	5,30	0,61	—	0,20	—	100
6.	92,19	6,46	0,82	0,01	0,20	0,32	100.

Der Vf. bezweifelt, daſs das Eisen in Wirklichkeit so tänitarm sei, wie die Analysen es zu zeigen scheinen.

11. *Staunton, Augusta County, Virginien.* Die bei den früheren Untersa. isolierten zackigen Stücke (vergl. **91.** I. 573. Anal. Nr. 8) wurden von E. MANTEUFFEL analysiert (1. unter 2. schreibersitfrei berechnet):

	Fe	Ni	Co	C	P	Summe
1.	92,49	6,38	0,63	0,05	0,24	99,79
2.	94,27	6,04	0,64	0,05	—	100.

12. *Toluca, Mexiko.* Auch von diesem Eisen wurden zur Ergänzung der früheren Analysen (vergl. **91.** I. 573. Anal. Nr. 1—3) die Leg. und die zackigen Stücke analysiert. 1. Analyse der Leg. — 2. Dieselbe schreibersitfrei berechnet; die Zahlen führen zu der mineralogischen Zus.: 94,89% Kamazit, 4,65% Taenit und 0,46% Schreibersit. — 3. u. 4. Die zackigen Stücke, unter Nr. 4 schreibersitfrei berechnet. Die Zus. des ganzen Stückes berechnet sich aus den vorliegenden und den älteren Analysen zu 90,51% Kamazit, 0,97% zackige Stücke, 6,79% Tänit und 1,73% Schreibersit und Rhabdit, was den unter 5. und 6. gegebenen Zahlen (letztere nach Abzug des unregelmäſsig verteilten Schreibersits) entspricht:

	Fe	Ni	Co	Cu	C	P	Summe
1.	91,13	7,54	0,66	0,01	—	0,07	99,41
2.	91,80	7,53	0,66	0,01	—	—	100
3.	93,55	5,44	0,58	—	0,12	0,20	99,89
4.	94,05	5,26	0,57	—	0,12	—	100
5.	90,70	8,41	0,61	0,01	—	0,27	100
6.	91,18	8,22	0,59	0,01	—	—	100.

Der Vf. schlieſst mit der Formulierung folgender allgemeiner Resultate: 1. Kupfer scheint ein weit verbreiteter, vielleicht allgemeiner Bestandteil der Meteoreisen zu sein, wenigstens ergaben die 13 Eisen, die in einer bedeutenderen Menge der Analyse unterworfen werden konnten, sämtlich einen Gehalt an Kupfer. 2. As, Sb, Sn, Mn u. Cr konnten in keinem der untersuchten Eisen, selbst nicht in denen, von welchen gröſsere Mengen analysiert wurden, nachgewiesen werden; es sind daher die Angaben über das Auftreten derselben zu revidieren. — 3. Es ist sehr wahrscheinlich, daſs der gesamte Phosphorgehalt auf Schreibersit und Rhabdit entfällt und nicht etwa zum Teil als Beimengung des Kamazits und Tänits auftritt. — 4. Die angewandten Isolierungsmethoden liefern nur einen Teil des Tänits (zwischen 11,46 und 51,89% des Gesamtgehalts). — 5. Wenn sich auch im allgemeinen die Tänite in eine kohlenstoffärmere, nickelreichere und eine kohlenstoffreichere, nickelärmere Gruppe teilen lassen, so sind diese beiden Gruppen dennoch durch unmerkliche Übergänge mit einander verbunden. Der vom Vf. gegebenen Tabelle seien hier die Maximal- und die Minimalwerte der einzelnen Bestandteile entnommen:

Fe	Ni	Co	C
63,04—74,78	23,63—35,53	0,33—2,10	Spur—1,17.

6. Die früher vom Vf. ausgesprochene Vermutung, die „zackigen" Stücke seien Lösungsrückstände von Kamazit und mit ihm identisch hat eine allen Zweifel ausschlieſsende Bestätigung noch nicht erhalten. — 7. Der Kamazit, der die hexaedrischen Eisen allein zusammensetzt und in den oktaedrischen Eisen einen Gemengteil bildet, ist höchst wahrscheinlich identisch und auf die Formel $Fe_{14}Ni$ zu beziehen. — 8. Nachdem G. H. ULRICH und A. SELLA terrestrische Nickeleisen von sehr ähnlicher Zus. beschrieben haben, ist es möglich, daſs das Eisen von Oktibbeha, das sich durch einen abnorm hohen Gehalt an Nickel auszeichnet, kein meteorisches ist, um so mehr, da es, wie TAYLOR angiebt, auffallend klein ist (in der Gröſse eines Hühnereis) und nur 150 g wiegt. (Sep. vom Vf. aus Ann. des Wiener Hofmuseums. **7.** 143—62. 1892. Greifswald.) NIES.

Analytische Chemie.

S. Gabriel, *Zur Frage nach dem Fluorgehalt der Knochen und Zähne.* (Vorl. Mitt.) AD. CARNOT (Cr. **114**. 750) hat den F-Gehalt der Knochen durch Überführung des F in SiF_4 bestimmt, das er aber nicht wie FRESENIUS in gewogenen Absorptionsröhren auffängt, sondern in K-Lsg. leitet und das entstandene K_2SiF_6 wägt. CARNOT ermittelte auf diese Weise den F-Gehalt von menschlichen und tierischen Knochen zu 0,20—0,63%. Vf. untersuchte die Asche von Rinderzähnen und ermittelte die Summe aller Bestandteile, excl. F zu 99%. Obwohl die Analyse nach 5 verschiedenen analytischen Methoden ausgeführt wurde, so blieb das analytische Defizit von 1% bestehen, und zwar ziemlich konstant. Dieses Defizit würde dem ansehnlichen F-Gehalt von 1,7% entsprechen. Nichtsdestoweniger fiel die bekannte Ätzreaktion auf F stets äußerst schwach aus, nur Hauchbilder, die für die Ggw. von F nicht streng beweisend sind. Wurde dagegen der Knochenasche 1,7% F in Form von reinem CaF_2 zugesetzt, so trat die Ätzreaktion mit unzweideutiger Schärfe auf. Weitere Verss. ergaben, daß die Ätzreaktion sicher noch bei Ggw. von 0,2% F bezw. von 0,1% F bleibende Ätzfiguren liefert. Vf. hält zwar an einem F-Gehalt der Knochen vorläufig fest, taxiert denselben aber auf $<0{,}1\%$. Infolge des konstanzen Analysendefizits von 0,1% hält Vf. die Ggw. eines bisher nicht beobachteten Elements für wahrscheinlich. (ZA. **31**. 522—25. Breslau. Tierchem. Inst. Univ.)

HEFELMANN.

Carl Arnold u. **Konrad Wedemeyer**, *Beiträge zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* 1. *Wirkung verschiedener Oxydationsmittel.* An Stelle des von KJELDAHL angewandten $KMnO_4$ empfahl WILFARTH HgO, ARNOLD HgO u. $CuSO_4$ u. GUNNING K_2SO_4. Vergleichende Verss. betr. der Schnelligkeit des Aufschlusses zeigten, daß das Verf. von ARNOLD ebenso schnell arbeitete wie das GUNNING'sche. Durch Kombination beider Verff. wurde die Dauer der Oxydation auf $^1/_2$—$^1/_3$ der Zeit herabgesetzt. Man wendet dabei an:

$$40\text{ g } H_2SO_4 + 20\text{ g } K_2SO_4 + 1\text{ g HgO} + 1\text{ g } CuSO_4.$$

Vff. erwähnen bei dieser Gelegenheit die — übrigens schon seit Jahren bekannte — Thatsache, daß bei Ggw. von Hg-Salzen der Zusatz von K_2S beim Übertreiben des NH_3 entbehrlich ist, wenn man an Stelle von Zinkkörnern 2—3 g N-freien Zn-staub zusetzt. Im übrigen empfehlen Vff. die GUNNING'sche Modifikation, da sie völlig farblose Oxydationsprodd. liefert, in allen Fällen, wo es nicht auf Zeit- und Gasersparnis ankommt. Es ist bei Ausführung dieses Verfs. wegen der Gefahr zu starken Schäumens rätlich, von Anfang an nur $^1/_4$ der K_2SO_4-Menge zur H_2SO_4 zu geben, den Rest erst nach 10—15 Minuten langem Sd. — 2. *Verhalten von Verbb., die N in Ringbindung enthalten.* Gute Resultate wurden erhalten nach GUNNING u. nach GUNNING-ARNOLD bei Chinolintartrat, Chinolin, Cocain-Hydrochlorid, Phenylpyrrol, Thallinsulfat u. Orexin, zu niedrige bei Antipyrin. — 3. *Verhalten von Verbb., die durch N verkettete Gruppen enthalten.* Brauchbare Werte ergaben: Akridin, Orange 10, Azobenzol, zu niedrige Werte: Safranin, Magdalarot, Azoxybenzol u. Diazoamidobenzol nach dem Verf. von GUNNING-ARNOLD. — 4. *Verhalten einiger anderen N-Verbb.* Zutreffende N-Gehalte lieferten: Guanidinrhodanid, Phenacetin, synth. Indigo, Sulfaminol- u. Cyanursäure nach GUNNING-ARNOLD, Piperazin versagte. — Nach dem Verf. von GUNNING-ARNOLD läßt sich der N in NH_3 überführen in Verbb., bei denen alle anderen Modifikationen der KJELDAHL'schen Methode versagen, namentlich in Verbb. der Akridin., Chinolin- u. Pyridinreihe, sowie in Azoverbb., sofern diese nicht unter K. der H_2SO_4 flüchtig sind. Verbb. mit mehreren

N-Atomen in Ringbindung lassen den N nur in einzelnen Fällen nach GUNNING-ARNOLD in NH_3 überführen. Die Entfernung der N-Atome von einander scheint dabei eine Rolle zu spielen, so daſs dem KJELDAHL'schen Verf. in genannter Modifikation ein diagnostischer Wert beizumessen ist. Die Modifikationen der KJELDAHL-schen Methode sind nicht allgemein anwendbar, wenn Verbb. Oxyde des N enthalten; jedoch sind wahrscheinlich alle natürlichen N-Verbb. nach GUNNING-ARNOLD analysierbar, z. B. auch Alkaloide. — 5. *Vergleichende Bestimmungen des N in Verbb., die N-Oxyde enthalten.* In Nitraten u. Nitroverbb. lieſs sich N ziemlich genau bestimmen, wenn das Verf. von FÖRSTER mit dem von GUNNING-ARNOLD kombiniert wurde: auf 0,5 g Substanz 1,2 g Phenol, 40 g H_2SO_4, 1,5—3 g $Na_2S_2O_3$, 1 g $CuSO_4$, 1 g HgO u. nach 15—20 Minuten langem Sd. noch 10—20 g K_2SO_4. — 6. *Neue Methoden zur Bestimmung des N in Verbb., die N-Oxyde enthalten.* In KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $AgNO_3$, Strychninnitrat u. $(NH_4)NO_3$ wurde N genau ermittelt, wenn der Aufschluſs geschah durch: 3 g Salicylsäure, 40 g H_2SO_4, 1 g HgO u. 1 g $CuSO_4$, zum Teil unter Zusatz von 10—20 g K_2SO_4. Bei $(NH_4)NO_3$ schadete ein weiterer Zusatz von 1—1,5 g $KMnO_4$ nichts. Ersatz der Salicylsäure durch eine gleiche Menge Benzoësäure änderte an der Schärfe der erhaltenen Werte nichts. Die Substanz ist mit H_2SO_4 u. Benzoësäure durch Umschwenken gut zu mischen, dann bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen vorsichtig zu erwärmen; darauf setzt man die übrigen Substanzen u. das K_2SO_4 erst nach 10—15 Minuten langem Sd. zu. (ZA. **31**. 525—33. Hannover. Tierärztl. Hochsch.) HEFELMANN.

G. v. Knorre, *Über die Trennung und Bestimmung der Pyro- und Metaphosphorsäure.* Saures Natriumpyrophosphat, $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$, reagiert gegen Methylorange und Tropäolin neutral, und man kann daher das normale Pyrophosphat $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ mit Normalsäuren titrieren, da die Endreaktion erst eintritt, wenn alles Normalpyrophosphat in das saure Salz übergeführt ist:

$$Na_4P_2O_7 + 2HCl = Na_2H_2P_2O_7 + 2NaCl.$$

Umgekehrt kann man aber nicht das saure Pyrophosphat durch Titration mit Alkali und Phenolphtaleïn bestimmen, weil das normale Salz $Na_4P_2O_7$ alkalisch reagiert, und die Endreaktion schon eintritt, ehe alles saure Salz in neutrales übergeführt ist. Wenn man aber Chlorcalcium zur Lösung des sauren Salzes fügt und mit Kalkwasser titriert, so scheidet sich das unl. normale Calciumphosphat aus, und alkal. Rk. tritt erst auf, wenn alles saure Phosphat in das neutrale übergeführt ist:

$$Na_2H_2P_2O_7 + CaCl_2 + Ca(OH)_2 = Ca_2P_2O_7 + 2NaCl + 2H_2O.$$

Man kann also das normale und saure Pyrophosphat neben einander bestimmen, indem man zuerst mit HCl und Methylorange oder Tropäolin den Gehalt an normalem Salz ermittelt und darauf nach Zusatz von Chlorcalcium und Phenolphtaleïn mit Kalkw. den Gesamtgehalt an Pyrophosphorsäure.

Neben Metaphosphorsäure läſst sich Pyrophosphorsäure dadurch auch in geringen Mengen qualitativ nachweisen, daſs man zur Lsg. Zinkvitriol und Natriumacetat oder Zinkacetat zufügt; es bildet sich dann ein Nd. von Zinkpyrophosphat. Durch Zusatz von Zinksulfat allein entsteht in Ggw. von Metaphosphorsäure neben geringen Mengen von Pyrophosphorsäure in der Kälte kein Nd. Der durch Zinkacetat bewirkte Nd. reiſst aber immer Zinkmetaphosphat mit, und es läſst sich daher durch Fällung mit Zinkacetat keine Trennung der Meta- von der Pyrophosphorsäure bewirken. — Lsgg. des glasigen Natriummetaphosphats, $Na_6P_6O_{18}$, zersetzen sich beim Aufbewahren allmählich unter Bildung von Pyrophosphat. Auch das terpentinartige Calciumhexametaphosphat zersetzt sich auf Zusatz von Ätzkalk allmählich unter Bildung von normalem Pyrophosphat. — Um das saure Natriumpyrophosphat darzustellen, versetzt man eine h. gesättigte Lsg. des normalen Salzes auf Zusatz von Methylorange mit HCl bis zur Neutralität und läſst erkalten. (ZAng. 1892. 639 bis 640. Charlottenburg 3/10.) BODLÄNDER.

Th. Paul, *Zur quantitativen Bestimmung des Antimons u. über den Gooch'schen Tiegel.* Zur Bestimmung geringer Mengen von Sb in Form von Sb_2S_3 sammelt Fresenius das Schwefelantimon samt beigemengtem S in einem Asbestfilterröhrchen, trocknet das Gemisch im langsamen CO_2-Strom unter gelindem Erwärmen, u. erhitzt in demselben zuletzt, bis das Schwefelantimon schwarz geworden ist und etwa vorhandener freier S verflüchtigt ist. Wie Rose zeigte, wird durch längeres Erhitzen von Antimonsulfiden, denen *S* beigemengt ist, im CO_2-Strome bei 200 bis 230° nicht nur aller freier S verflüchtigt, sondern auch Sb_2S_5 in Sb_2S_3 übergeführt. Vf. verwendet statt der Fresenius'schen Asbestfilterröhrchen den Gooch'schen Tiegel u. verwendet für die Überführung der Schwefelantimonniederschläge in Sb_2S_3n nach Rose den in Fig. 108 abgebildeten App. Der App. besteht aus einem cylindrischen Luftbade *A*, in dem auf einem durchlöcherten Einsatze *B* ein pfeifenkopfartiges Glasgefäfs *C* befestigt ist, dessen Rohr *D* durch ein seitlich in *A* angebrachtes Loch nach aufsen führt. Sowohl das innere Glasgefäfs als auch das Luftbad sind mit den Uhrgläsern *F* und *G* bedeckt. Die Gläser werden zweckmäfsig mit kleinen Holz- oder Porzellangriffen versehen. Das Luftbad ist mit Asbestmantel umgeben u. mittels dreier seitlicher Ansätze *K* in einen Dreifufs eingesetzt. Seitlich ist das Thermometer *J* eingelassen. (Bezugsquelle des Apparates: Max Kähler & Martini in Berlin W.) Beim Gebrauche wird das Luftbad mit einem einfachen Bunsenbrenner erwärmt, und zwar auf 220—230°, während man gleichzeitig einen schwachen Strom trockner CO_2 durch *D* einführt. Nach dreimaligem Erhitzen ist alles Schwefelantimon, selbst bei Ggw. von viel freiem S, in Sb_2S_3 übergeführt. Resultate: genau. — Im zweiten Teile der Arbeit hebt Vf. die bekannten Vorzüge des Gooch'schen Tiegels gegenüber den Filtern aus Papier hervor, beschreibt deren Formen, die Herstellung des Asbestpolsters etc. (ZA. **31**. 537—43. Leipzig. II. Chem. Univ.-Labor.) Hefelmann.

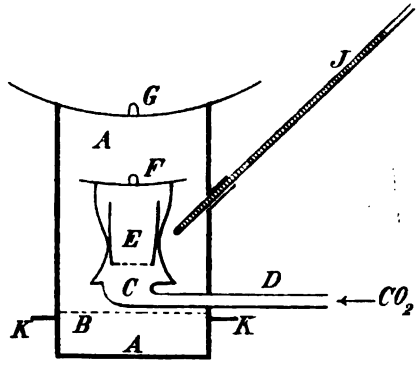


Fig. 108.

Paul Rozycki, *Bestimmung des Aluminiums in Stahl, Bronze und Ferroaluminium.* Die sonst ziemlich schwierige Verbrennung des Aluminiums vollzieht sich nach Vf. leicht, wenn dasselbe mit Eisen legiert ist. Zur Analyse solcher Legiernngen bringe man 0,2—2 g fein zerteilt in ein Platinschiffchen, welches man in einer Porzellanröhre unter Überleiten von Sauerstoff allmählich zum Glühen erhitzt. Wenn die Oxydation vollendet ist, glüht man im HCl-Strom. In dem Schiffchen hinterbleibt nur die Thonerde, event. durch SiO_2 verunreinigt. Dieses letztere wird durch Befeuchten mit Flufssäure und nachheriges Glühen leicht entfernt. (Msc. [4.] **6**. II. 815. Nov.) Muhlert.

F. Tschaplowitz, *Über die Bestimmung von Thon und Sand im Boden.* Die Bestimmung des gesamten Thones im Boden besteht in der Abschlämmung feinster Teile des Erdmaterials, der Aufschliefsung desselben mit sd. konz. H_2SO_4 und der Berechnung der hierbei aufgeschlossenen Al_2O_3 auf $Al_2Si_2O_7 + H_2O$, d. h. auf Kaolin. Wegen der verschiedenen Zus. der Thone ergiebt dieses Verf. nur annähernde Resultate. Die Aufschliefsung mit H_2SO_4 wird zumeist unterlassen, weil die damit gefundenen Resultate bei allen Bodenarten zu niedrig und dem physikalischen Charakter

des Bodens nicht entspr. gefunden werden. Ganz besonders gilt dies von lehmigen Böden, die zwar nur geringe Mengen Porzellanthon, wohl aber andere Thonarten enthalten. Die mechanischen Verff. geben andererseits wieder oft zu hohe Zahlen und können in ihren bisherigen Formen auch nur als annähernde Bestimmungsweisen für Thon gelten. Von der Thonbestimmung ist fernerhin die des Sandes abhängig, da aller gefundene Nichthon nach Abzug des Humus und des in Säure l. Teils als Sand in Rechnung gebracht wird. Vf. zeigt an 4 Analysen desselben Bodens nach Schlösing, A. Mayer, Wolff-Knop u. Orth-Lauffer, daſs der Sandgehalt sehr abweichend ermittelt wird, nämlich zu 93,28—73,38—81,84—68,79%. Unterss. von 5 Kaolinen, einem gewöhnlichen Thon zur Cementfabrikation und einem „Letteboden", der sich als Mergel erwies, zeigten, daſs bei weitem der gröſste Teil der Partikelchen derselben einen geringeren hydraulischen Wert besitzt, als dem Durchmesser von 0,006—0,007 mm entspricht, also viel feiner ist, als man bisher annahm. So enthielten vom Durchmesser der Partikel von 0,000—0,006 mm Kaoline von Limoges 56,05—44,4%, solcher von Halle 73,15%, von Meiſsen 72,5%, von Sedlitz 83,82%, von England (China clay) 81,24%, Thon von Oppeln 81,00% und Mergel von Proskau 35,48%. Den wesentlichsten Bestandteil der Kaoline und der beiden anderen Erden macht demnach die Körnung von 0,000—0,006 mm aus. Fernerhin lieſs sich feststellen, daſs die Plastizität der Bestandteile unter 0,006 mm gröſser war als die der gröberen Körnungen, daſs also die Plastizität mit der zunehmenden Korngröſse abnimmt. So betrug die Plastizität der Körnung unter 0,006 mm bei einem Kaolin 92,66%, bei dem Gröberen dagegen nur 73,2%. Die Massen von 0,01 mm Durchmesser knirschen bereits stark u. fallen im W. rasch zu Boden. Aus diesen Gründen sollten nach Ansicht Vfs. die Körnungen von 0,01—0,05 mm, die von der geolog. Landesanstalt in die „thonhaltigen Teile" mit eingeschlossen werden, ausgeschieden und nur dasjenige Material als Thon im landwirtschaftlichen Sinne angesehen werden, dessen Durchmesser 0,006 mm nicht überschreitet; nur bei Lehmböden sollte als obere Grenze 0,01 mm angenommen werden. Die obere Grenze 0,05 mm ist zu hoch, die Schlösing'sche obere Grenze von 0,0005 mm erscheint Vf. als zu niedrig gegriffen. Die untere Grenze des Durchmessers wird bekanntlich von verschiedenen Forschern sehr verschieden angenommen. Für praktische Zwecke möchte Vf. an der oberen Grenze von Wolff, Knop u. a. von 0,01 mm Durchmesser vorläufig festhalten. — Um gleichmäſsige Resultate mit dem Schöne'schen App. zu erzielen, muſs die Erde mit 3%iger NH_3-Lsg. behandelt werden. — Der Gang des neuen Verfahrens Vfs. ist im allgemeinen folgender: 5—15 g Feinerde werden mit der 5—6-fachen Menge W. bis zur Zers. aller Klümpchen gekocht, hierauf wird die zur Lsg. der Carbonate nötige Menge HCl zugesetzt und schlieſslich so viel W. und HCl, daſs die Fl. ca. 100 ccm beträgt und 10% freie HCl enthält. Nach eintägigem Absitzen dekantiert man, übergieſst noch zweimal mit h. W. und dekantiert. Die Fll. sammelt man in einem Cylinder, sammelt das nach einigen Tagen abgesetzte, glüht es und rechnet es den Thonen zu. In gleicher Weise wird die Erde mit ca. 110 ccm 3%iger NH_3-Lsg., ohne zu sieden, erhitzt, zweimal mit W. übergossen, dekantiert und die Fl. in gröſserem Cylinder absitzen gelassen. Der Nd. wird wieder gesammelt, geglüht und als Thon berechnet. — Die nun ziemlich gereinigte Probe wird darauf mit W. durch das feinste Sieb (0,1 mm Maschen) gespült; der Rückstand ist Sand. Der Bodensatz aus dem W. wird nach längerem Stehen und nach Abhebern der Fl. bis auf 80 bis 100 ccm abgeschlämmt. Hierzu wird ein 8 cm weiter und 25 cm hoher Cylinder bis zur Marke von 20 ccm mit W. gefüllt; auf dieses wird mittels eines Trichters, dessen Rohr bis zur Horizontalen umgebogen ist, vorsichtig der in etwa 80—100 ccm W. verteilte, in einer Porzellanschale befindliche Boden aufgeschichtet, wozu es noch ca. 100 ccm Spülwassers bedarf. Nach 20 Minuten wird mittels Hebers, dessen kürzerer Schenkel 2 cm aufwärts gebogen ist, abgehebert. Der Bodensatz wird in

gleicher Weise so oft behandelt, als das überstehende W. nach 20 Minuten nicht völlig klar ist. Das abgeheberte W. sammelt man, erwärmt es, dampft es event. ein und sammelt den Rückstand, trocknet bei 115° oder glüht denselben. Der Rückstand enthält die „Thone" oder „Thonarten". So behandelt enthält der Rückstand wohl noch stets feinste SiO_2, jedoch keinen Humus mehr oder Fe-, Ca-Silikate etc. und verhält sich physikalisch wie Thon. Umgekehrt enthält der Sand noch Al-Silikate, die sich aber physikalisch nicht wie Thon verhalten. — Dieses Verf. des Aufschichtens führt, wie Vf. zeigt, schneller zum Ziele, wie das von MAYER modifizierte SCHÖNE'sche Verf., und liefert dabei ebenso genaue Resultate. — Die Aufschließung mit H_2SO_4 hält Vf. nicht für unbedingt erforderlich. Dieselbe läßt sich auch durch andauerndes Sieden (2 Tage lang) im Kjeldahlkolben ausführen. — Zur *Bestimmung der wasserhaltenden Kraft*, selbst der feinsten Thone, verfährt man wie folgt: In ein kleines, nicht flaches Porzellanschälchen, das samt einem unten abgerundeten Glasstabe tariert ist, wurden etwa 5 g des Thons, Kaolins oder Schlämmprod. eingewogen. Hierauf wird langsam unter Umrühren bis zur möglichst vollkommenen Homogenität in kleinen Mengen, zuletzt tropfenweise W. zugesetzt, bis die Paste eben zu fließen beginnt, d. h. eine mittels des Glasstabes gezogene Furche zwar entsteht, aber nach einigen Sekunden wieder verschwindet. Man wägt öfter, läßt das Zuviel des W. wieder verdunsten, bis der Punkt erreicht ist. Das Verf. ist annähernd genau. (ZA. **31**. 487—501.) HEFELMANN.

Edgar F. Smith, *Die elektrolytische Trennung des Palladiums und Platins vom Iridium.* Die Trennung erfolgt in Ggw. eines Überschusses von Natriumphosphat und freier Phosphorsäure. Zu 15 ccm der *Palladiumlösung* (= 0,1458 g Pd) wurden 30—40 ccm Na_2HPO_4-Lsg., D. 1,0358, 5 ccm freier Phosphorsäure, D. 1,47, und 150 bis 200 ccm W. nebst einer Lsg. von 1,2 g Iridium gefügt. Die Abscheidung erfolgte auf versilberten Platinschalen durch einen Strom von 1,2—3 ccm Knallgas in der Minute über Nacht und war vollständig, ohne daß Iridium mitfiel. Das niedergeschlagene Metall war glänzend und haftete fest an der Schale. Ebenso erfolgte die Abscheidung von *Platin* aus Iridium enthaltenden Lsgg. *Rhodium* wird aus Phosphat enthaltenden Lsg. elektrolytisch vollständig ausgeschieden, läßt sich aber nicht vom Iridium trennen; letzteres Metall fällt mit, ehe alles Rhodium ausgeschieden ist. (AmCh. **14**. 435—37. Univ. of Pennsylvania. [27/6.] Oktober.) BODLÄNDER.

Stahl, *Über Farbreaktionen aromatischer Trioxyverbindungen.* Die Verss. Vfs. erstrecken sich auf diejenigen Verbb., welche drei Oxygruppen in benachbarter Stellung enthalten, auf Pyrogallol, Gallussäure, Pyrogallocarbonsäure und die Digallussäure. Gegen oxydierende Agenzien sind diese Verbb. wenig widerstandsfähig u. liefern gefärbte Produkte. Alkalien geben braun bis braunrot gefärbte Körper, die aber nur bei Ggw. von O gebildet werden. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Rk. liegt für Pyrogallussäure mit NH_3 bei 0,001 mg, mit NaOH bei 0,005 mg in 1 ccm; für Gallussäure und für Tannin mit NH_3 und NaOH bei 0,002 mg; für Pyrogallocarbonsäure mit NH_3 und NaOH bei 0,01 mg. Eine Reihe von anderen Proben, welche für diese Verbb. angegeben worden sind, gründen sich lediglich auf die alkal. Beschaffenheit der verwendeten Reagenzien; nur die Nitroprussidreaktion wirkt verschärfend. Als Spezialreagens für Gallussäure führt PROCTER alkal. Alkaliarseniatlsg. an, die dann Grünfärbung erzeugt, mit Tannin etc. diese Färbung nicht liefert. — Auch Erdalkalien liefern Färbungen mit Gallussäure etc. Pyrogallol giebt mit $Ba(OH)_2$ schmutzig blaue Färbung und einen blaurötlichen Nd.; $Ca(OH)_2$ erst violette, dann schmutzig gelbgrüne Färbung. Ähnlich geben Gallussäure und Tannin blaue, bald mißfarbig werdende Ndd. Pyrogallocarbonsäure liefert ein schönes Dunkelblau. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt für letztere Säure u. Gallussäure sowohl mit Ba(OH), wie auch mit $Ca(OH)_2$ bei 0,002 mg in 1 ccm, bei Tannin mit $Ba(OH)_2$ bei 0,02 mg.

mit $Ca(OH)_2$ bei 0,05 mg, für Pyrogallol mit $Ba(OH)_2$ bei 0,02 mg, mit $Ca(OH)_2$ bei 0,01 mg. — Resorcin, Hydrochinon, Orcin und Phloroglucin geben mit Erdalkalien gelbe bis rötliche Töne, α-Naphtol, Thymol, p-Kresol dagegen keine Färbungen. β-Naphtol färbt sich sehr schwach bläulich, Brenzkatechin zuerst violett, dann schwarzgrünlich. *Chlorkalklösung, Osmiumsäure* und NH_4-*Molybdat* besitzen keinen diagnostischen Wert. $Na_2S_2O_3$ und *Cuprisalze* liefern, namentlich mit Pyrogallol, schöne Rotfärbungen. Wenig empfindliche Rkk., wenn auch unterschiedliche, geben K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$. — Konz. $FeCl_3$ giebt mit Pyrogallocarbonsäure grünbraune, sehr verd., jedoch violette Färbung. $FeCl_3$ mit K-Ferricyanid reagiert am empfindlichsten auf Pyrogallol (noch 0,0005 mg). Bei den anderen Säuren liegt die Grenze bei 0,001 mg. Wie mit J liefern Pyrogallol, Tannin u. Gallussäure auch mit Cl und mit Br intensivrote, bald verschwindende Färbungen. Die von SAUL angegebenen Färbungen für Kohlehydrate laufen auf Furfurolrkk. hinaus. (ApZ. **7**. 569. Berlin.) HEFELMANN

Karl Amthor und **Julius Zink**, *Zur Analyse des Schweineschmalzes*. Es wurden einige, von den Vff. selbst ausgelassene Schmalze verschiedener Individuen zu verschiedenen Jahreszeiten untersucht. Die Jodzahl des Fettes wurde ziemlich niedrig gefunden, bis zu 49 herab, auch die Jodzahl der Fettsäuren, welche WILLIAMS zu 64,2 fand, ergab nur Zahlen zwischen 51,6 und 52,27. Schmalze sind auf Grund der Jodzahl nicht ohne weiteres zu beanstanden, wenn die Jodzahl nicht unter 49 herabgeht. Die FF. und EE. des Schmalzes ändern sich mit dem Alter des Fettes nicht wesentlich, steigen dagegen etwas bei den Fettsäuren. Die Jodzahl des Fettes nimmt mit dem Alter etwas ab, ziemlich beträchtlich bei den Fettsäuren.

Jodzahl der Fettsäuren.

Frisch	Nach 1 Tag	2 Tagen	4 Tagen	6 Tagen	12 Tagen	12 Tagen offen	12 Tagen geschl.	48 Tagen offen	48 Tagen geschl.	56 Tage geschl.
51,61	52,32	52,44	51,83	51,71	50,90	44,34	46,1	43,0	47,86	43,6

	Fett F.	Fett E.	Fettsäuren F.	Fettsäuren E.	Jodzahl Fett	Jodzahl Fettsäuren	Acetylzahl	Verseifungszahl	Säurezahl	Hehner'sche Zahl
I	frisch 48,1 alt 47,7	frisch 29,1 alt 29,2	frisch 44 alt 46,2	frisch 38,4 alt 40,9	frisch 50,15 alt 49,5	frisch 51,61	5,52 —	194,9 —	frisch 0,0012 alt 0,0015	95,4 —
II	frisch 47,8	frisch 27,5	— —	— —	frisch 52,6 alt 56,84	frisch 52,27 alt 49,9	— —	— —	— —	— —
III	frisch 47,6	frisch 27,6	frisch 44,5	frisch 38	frisch 50,73	—	—	—	0,0009	—

Die Jodzahlen bestimmten Vff. mit Hilfe von alter Lsg., frischer Lsg. und getrennt aufbewahrter Lsgg. In allen 3 Versuchsreihen wurden völlig gleiche Werte erhalten. Vff. ziehen alte HÜBL'sche Lsg. vor, da die einzelnen Bestimmungen unter sich um ein geringes besser übereinstimmten als bei den beiden anderen Lsgg. Endlich prüften Vff. auch den Einfluſs des Jodüberschusses auf den Ausfall der Jodzahl, zumal mit Rücksicht auf HOLDE's Forderung (**91**. II. 951), stets 65—75% Jodüberschuſs anzuwenden. Wie zu erwarten stand, wurden für Schweineschmalz und dessen

Fettsäuren gleiche Resultate erhalten, wenn der Jodüberschuſs von 21,2—84% variierte. Die alte HÜBL'sche Vorschrift genügte demnach für Schweineschmalz vollständig. (ZA. **31**. 534—37. Straſsburg i. E. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

A. J. Zune, *Nachweis von Harzölen im Terpentinöl.* Das Terpentinöl wird bekanntlich häufig mit Harzöl verfälscht. Polarimetrisch lassen sich noch 5% desselben nachweisen, unter 4% aber ist der Nachweis unsicher. Die vorgeschlagene Bestimmung des Verdampfungsrückstandes führt ebenfalls zu falschen Schlüssen, da bekanntlich Terpentinöl an der Luft allmählich verharzt und dann beim Verdampfen einen Rückstand hinterläſst. Ein besseres Mittel zum Nachweis von Harzöl ist nach Vf. die Bestimmung des Brechungsvermögens des Terpentinöls, oder besser noch „der verschiedenen Fraktionen desselben". Das Harzöl, welches sich in den letzten Fraktionen anreichern wird, hat ein höheres Brechungsvermögen (1,514 68—1,585 17) als Terpentinöl (1,468 47—1,474 60). Ein Muster, dem 2% Harzöl zugemischt waren, hatte im ersten Viertel des Destillats 1,471 91, im letzten Viertel 1,479 03 als Brechungsindex. Auch bei reinem Terpentinöl steigt der Wert des Brechungsindex in den höheren Fraktionen, aber nur in arithmetrischer Progression, dagegen in geometrischer Progression, wenn es mit Harzöl verfälscht ist. (Msc. [4.] **6**. II. 794—96. November.) MUHLERT.

Frédéric Seidel, *Zur Bestimmung des Zuckers nach der Fehling'schen Methode.* Um die Entfärbung der Kupferlsg. nach beendeter Reduktion besser erkennen zu können, muſs man die Zuckerlsg. vor der Vermischung mit FEHLING'scher Lsg. von Verunreinigungen möglichst befreien. Man fügt zu der Lsg. etwas Bleiessig im Überschuſs, filtriert, wäscht gut aus, fügt zum Filtrat behufs Entfernung des Bleies Natriumcarbonat, läſst $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade stehen und filtriert. Die Ausführung der Reduktion erfolgt wie gewöhnlich, und als Endrk. dient Entfärbung der Kupferlsg. oder das Ausbleiben der Rk. mit Ferrocyankalium. (SchwW. **30**. 434. 28/10.) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

G. Lunge u. **Ernst Schmid**, *Die Einwirkung von reiner und nitroser Schwefelsäure mit Salpetersäure auf verschiedene Bleisorten.* Um festzustellen, welche Bleisorten sich für die Verwendung in Schwefelsäurefabriken am besten eignen, haben die Vff. die Angreifbarkeit von Freiberger Weichblei, von Hartblei und von Antimonblei durch konz. H_2SO_4 von verschiedener Reinheit bei wechselnden Temperaturen geprüft. Für die Prüfung erwies es sich am besten, Bleiplättchen von genau bestimmter Oberfläche zu wägen und den Gewichtsverlust nach der Einw. der Säure festzustellen. Die Bestimmung der Angreifbarkeit aus der Gasentwicklung ist nur bei Weichblei zuverlässig, weil nur hierbei der entwickelte Wasserstoff der Menge des aufgelösten Bleies entspricht. Bei Hartblei und Antimonblei ist die Gasentw. weit schwächer als der Auflösung des Metalls entspricht. Es ergiebt sich daraus, daſs man vielleicht für den Transport von H_2SO_4 in hermetisch geschlossenen Bleigefäſsen das antimonhaltige Blei vorziehen könnte, weil dabei die Gefahr nicht besteht, daſs das entwickelte Gas einen so starken Druck ausübt, daſs die Gefäſse platzen.

In Bezug auf den *Antimongehalt* ergab sich aus den mit reiner konz. H_2SO_4 angestellten Verss., daſs in der Kälte kein wesentlicher Unterschied zwischen antimonfreiem Weichblei und solchem, das nur 0,2% Antimon enthält, besteht. Das 1,8% Antimon enthaltende Hartblei wird bedeudend stärker als das Weichblei angegriffen. In der Wärme ist in allen Fällen das reine Blei widerstandsfähiger als das antimonhaltige, und bis zu 1,8% Antimon steigt die Angreifbarkeit mit dem Antimongehalt. Antimonblei mit 18% Sb ist etwas besser als Hartblei mit 1,8% Sb. Bei steigender

Temperatur wachsen die Unterschiede der Angreifbarkeit sehr schnell. Eine mit Kammerkrystallen versetzte konz. Säure, deren Gehalt an N_2O_3 1% betrug, greift alle untersuchten Bleisorten bei allen Temperaturen stärker an als reine H_2SO_4. Nitrose Säure von D. 1,725—1,765 greift Blei schwächer an als reine H_2SO_4 derselben Konzentration und die Vff. erklären dies durch die schnelle Bildung einer schützenden Schicht von $PbSO_4$, die von konz. H_2SO_4 schnell aufgelöst werden würde, der verdünnteren H_2SO_4 aber widersteht. Bei Luftzutritt wirkt nitrose Säure stärker als ohne denselben. Von den beiden angewandten Weichbleien war das reinere besser als das unreinere, und die Vff. glauben, dafs namentlich der Wismutgehalt des unreineren Bleies, 0,044%, schädlich wirkt.

Zur Untersuchung des Einflusses von *Kupfer* auf die Widerstandsfähigkeit des Bleies wurden Legierungen des reinsten Weichbleies mit 0,02, 0,1, 0,2 u. 1,0% Cu hergestellt. Der Einfluſs des Kupfers ist ein sehr schwacher, und die Einzelversuche zeigten unter gleichen Bedingungen zuweilen einen günstigen, zuweilen einen ungünstigen Einfluſs dieser Verunreinigung. Aus den Mittelwerten ergiebt sich aber, dafs konz. reine Säure in der Kälte das reine Blei am wenigsten, kupferhaltiges stärker angreift. Nitrose Säure greift stärker an als reine Säure, ohne dafs ein Unterschied zwischen reinem und kupferhaltigem Blei erkennbar wäre. Bei 100° wirken alle Sorten konz. reiner Säure und Nitrose auf alle Bleisorten bis 0,2% Cu-Gehalt gleich ein. Nitrose wirkt etwas stärker als reine Säure. Kupferhaltiges Blei verhält sich jedenfalls auch bei 100° nicht besser als das reine Blei. Auch bei dem kupferhaltigen Blei zeigte sich, dafs eine nitrose Säure von D. 1,725—1,765 weniger angreift als reine Säure. Im übrigen ist der Gesamtangriff bei verdünnten Säuren kleiner als bei konz. Bei 200° wirkt reine konz. H_2SO_4 auf die Legierungen mit höherem Bleigehalt schwächer als auf reines Blei, während konz. Nitrose das kupferhaltige Blei eher stärker angreift. Bei 200° ist der Gesamtangriff 7—8 mal so stark als bei 100°. Es ist also bei gewöhnlichen Temperaturen und bei 100° das Kupfer kein Schutz für das Blei. Bei 200° beginnt sich ein günstiger Einfluſs des Kupfers bemerkbar zu machen, der jedoch zu gering ist, als dafs es sich verlohnte, Konzentrationspfannen aus einer solchen Legierung herzustellen. Dafs bei noch höheren Temperaturen das Kupfer einen wirklichen Schutz gewährt, wird später gezeigt werden. (ZAng. 1892. 642—52. 1/11.) BODLÄNDER.

E. Kayser, *Beitrag zum Studium der Weinhefen.* In heifsen Ländern, wie Algier, steigt bei der Weingärung die Temperatur häufig so hoch, dafs die eigentliche Alkoholgärung aufhört, bevor aller Zucker zersetzt ist, und sekundäre Gärungen Platz greifen, die den Wohlgeschmack des Weines verderben. Es ist Vf. gelungen, eine Anzahl Hefen zu züchten, die höheren Temperaturen gut widerstehen, und mit Hilfe derselben, kombiniert mit anderen, ein gutes Bouquet gebenden, brauchbare Weine zu erzeugen. Er versuchte die Eigenschaften dieser neuen Hefen durch Überführen in Sporen zu erhöhen. Dieselben wirkten im Anfang allerdings energischer, doch hielt diese erhöhte Wirksamkeit nicht lange vor. Die Sporen konnten vier Monate aufbewahrt werden ohne Abschwächung ihrer Wirkung. (Ann. Inst. PASTEUR 1892. Sept.; Msc. [4.] **6**. II. 845—51.) MUHLERT.

P. Laktine, *Über die Zusammensetzung des Rauches.* Vf. führt aus, dafs man in der Bekämpfung des Rauches bisher unglücklich gewesen sei, weil man seine wahre Zus. nicht kannte, und daher falsche Schlüsse auf seine Entstehungsursache zog. Man legte meist nur Wert auf die Unters. der gasförmigen Bestandteile des Rauches und glaubte, sein Auftreten auf unvollständige Verbrennung zurückführen zu sollen. Vf. untersuchte den *Rufs* einer Reihe von Brennmaterialien, Holz, Torf, Ricinuskuchen und Naphtarückstände, und konstatierte dabei einen meist recht bedeutenden Gehalt an anorganischen Bestandteilen, löslichen wie unlöslichen. Der bei der Verbrennung von Holz abgesetzte Rufs z. B. enthielt:

Wasser	1,20%
In W. und HCl ll. Substanzen	65,35%
Verkohlte Substanzen	28,35%
Unlösliche Asche	5,10%

Die 65% l. Substanzen bestanden aus:

SiO_2	1,50%	CaO	20,90%	K_2O	15,80%
SiO_3	11,00%	MgO	3,15%	Na_2O	1,12%
P_2O_5	2,88%	Al_2O_3	1,59%	CO_2, H_2S und ll.	
CNH	0,50%	FeO	0,54%	organ. Subst.	6,37%

Lösl. und unl. Asche betrug ferner bei Torf: 26,4, resp. 26,4%, bei Ricinuskuchen: 65,9, resp. 20,5%, bei Naphtarückstand: 26,1, resp. 11,2%. Die verkohlte Substanz des Rufses ist äufserst schwer verbrennlich, woraus sich hinreichend seine Anwesenheit im Rauche erklärt. Um die Menge der Asche zu bestimmen, die bei Kesselfeuerung in der Schornstein geht, wählte Vf. das sehr gleichmäfsig zusammengesetzte Material der Ricinuskuchen. Es handelte sich nun zunächst darum, eine exakte Aschenbestimmung davon zu haben. Bei den gebräuchlichen Einäscherungsmethoden geht eine beträchtliche Menge Asche mit den Verbrennungsgasen weg. Vf. mischt die Substanz mit dem gleichen Gewicht gefällter Kieselsäure, erhitzt bis zur Verkohlung, extrahiert mit h. W. und calciniert den Rückstand, was ziemlich langsam und ohne Verluste vor sich geht. Der wss. Auszug wird für sich eingedampft und calciniert. Es wurden so für Ricinuskuchen 6,06% Asche im Mittel gefunden, nach dem gewöhnlichen Verf. nur 5,10%. Diese Differenz von ca. 1% entspricht auch der Menge Asche, die bei der Verbrennung des Materials unter dem Kessel in den Schornstein geht.

Eine „rauchfreie" Verbrennung ist daher bei Heizmaterialien, die Asche u. W. enthalten, nicht zu erreichen. Die entweichende Asche führt dann aufserdem stets einen kleinen Teil des Brennmaterials unverbrannt mit fort. (Ann. Soc. techn. Russe. April; Msc. [4.] **6**. II. 838—42. Nov.) MUHLERT.

Aug. Harpf, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Vorgänge beim Sulfitverfahren.* Es werden die chemischen Vorgänge bei der Sulfitcellulosefabrikation nach dem Verf. von A. MITSCHERLICH eingehend beschrieben. A. *Laugenbereitung.* Die zur Darst. des Ca-Bisulfits, der Sulfitlauge, nötige SO_2 wird durch Abrösten von Schwefelkies in gewöhnlichen Kiesöfen mit quadratischem Querschnitt dargestellt. Zur Verwendung kommt in der Regel Schwefelkies von Meggen in Westfalen mit 40—42% S, der bei gutem Betriebe bis auf 2% S abgeröstet werden kann. In der Regel bleibt aber mehr S im Abbrand. Die SO_2 gelangt in einen Absorptionsapparat, den Laugenturm, der durch mehrere über einander angebrachte Einzelroste in Abteilungen geteilt ist, die mit Kalktuff, bezw. Dolomit beschickt werden. Mittels einer Brause führt man von oben W. zu, dem die SO_2 von unten entgegenströmt. Die Absorption der SO_2 im Turm findet ziemlich regelmäfsig statt. Der gröfste Gehalt der Luft im Laugenturm an SO_2 beträgt 10—12 Volumproz. Die Lauge fliefst unten ab und besteht im wesentlichen aus einer Lsg. von $CaSO_3$ in H_2SO_3 und enthält daneben $MgSO_3$. $FeSO_4$ und $CaSO_4$. Nach dem bekannten Verf. von AD. FRANK kann man freie, gebundene SO_2, sowie CaO in einer einzigen Operation titrimetrisch bestimmen. Für die Kochung der Cellulose ist vor allem der Gehalt an Gesamt-SO_2 von Bedeutung, der 3—4% beträgt; die gröfsere oder geringere Menge von freier SO_2 kommt erst in zweiter Linie in Betracht. — B. *Die Kochung.* Dieselbe geschieht in grofsen, innen mit Pb und Mauerwerk ausgekleideten Kochern von 120 ccm Inhalt. Vor dem Einlassen der Lauge wird das Holz „gedämpft", d. h. es wird mehrere Stunden lang ohne Erzeugung von Überdruck Wasserdampf ein-

geleitet. Man schließt den Kocher nach dem Dämpfen vollständig, so daß beim Erkalten ein Vakuum entsteht; öffnet man nun das Sulfitlaugenventil, so stürzt die Lauge mit großer Gewalt in den Kocher und füllt alle Poren des Holzes vollständig aus. Durch Heizen steigert man dann Temperatur und Druck (120° u. 3 At.). Die Kochung dauert 60—72 Stunden. Der SO_2-Gehalt soll in der Regel nicht unter 0,6—0,4% sinken. Alsdann schreitet man zum „Übertreiben" oder „Abgasen", man öffnet ein Ventil und läßt SO_2 und Wasserdampf ausströmen, bis der innere Druck eine Atmosphäre beträgt. Die Ablauge ist bei normal verlaufender Kochung klar, weingelb und von scharfem Geruch. Wichtig ist, daß sie gegenüber der Sulfitlauge kein Plus an SO_2 in Form von $CaSO_4$ zeigt. Da sich auch auf dem Zellstoff kein Gips in erheblichen Mengen abscheidet, so ist die alte Theorie des Sulfitprozesses, nach welcher SO_2 dem Holz O entzieht, unrichtig. Während des Kochens sinkt in den ersten 24 Stunden D. der Lauge, später steigt es wieder infolge der Aufnahme von organischen, inkrustierenden Stoffen aus dem Holze. Die Ablauge enthält ca. 10% Trockensubstanz und 1% Asche (CaO, MgO, Fe u. SO_3), darunter auch Aschenbestandteile des Holzes wie: P_2O_5, Fe_2O_3, K_2O u. MgO. Aus den sehr sorgfältigen Betriebsunternehmungen Vfs. ergiebt sich, daß der Sulfitcelluloseprozeß, der unter Luftausschluß vor sich geht, zum Teil ein Reduktionsprozeß ist. Als Beweis für diese Ansicht muß das Vorkommen von S als solchem in der Ablauge angesehen werden. Durch Versetzen mit HCl erhält man aus Ablauge eine Fl., in der man mehr SO_2 findet, als vorher ohne HCl-Zusatz u. außerdem einen S-Nd. Aus seinen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Ein geringer Teil des S ist als SO_2 an CaO gebunden in Form von $CaSO_4$ in der Ablauge. — 2. Ein fernerer Teil findet sich teils frei, teils gebunden als SO_2, so in der Ablauge, daß er direkt mit J titriert werden kann. — 3. Ein anderer Teil des S ist ebenfalls an O in der Ablauge enthalten, kann aber nur durch Destillieren mit HCl ausgetrieben werden. — 4. Ein letzter Teil ist als solcher, vielleicht auch in Verb. mit H an irgend einen organischen Körper gebunden vorhanden und kann durch HCl als S abgeschieden werden. — W. Buddeus erhielt beim Destillieren mit HCl u. a. H_2S und ölige Prodd., welche widerlich merkaptanartig rochen, ferner vielleicht auch Pyrrol und Brenzcatechin. Lindsey wies in den Ablaugen folgende Körper nach: Galaktose, Pentose, Gummi und etwas Vanillin. Durch Gärung erhielt er etwas A. und einen Körper der Zus.: $C_{26}H_{30}SO_{12}$, der den künstlichen Gerbstoffen Schiff's nahe steht. — Der aus dem Kocher geworfene Stoff wird zerkleinert, von Ästen und Unreinigkeit im Wasserstrome befreit und endlich auf einer Pappenmaschine in Form von Cellulosepappe gerollt. Vom letzten Reste der Ablauge wird der Stoff durch eine weitere Wäsche, event. unter Zusatz von etwas HCl befreit. — Aus einem Raummeter geschälten, guten Holzes erzielt man 130—140 kg lufttrockne Cellulose, 120 bis 130 kg lufttrockne sogen. Primacellulose. (D. **286**. 84—88; 112—17.) Heffelm.

J. von Schröder und J. Pässler, *Über die Gerbstoffabsorption der Haut.* (Schluß v. **92**. II. 277.) Im weiteren Verlauf ihrer Unterss. suchten Vff. die Frage zu beantworten, wieviel Tannin überhaupt durch wiederholtes Behandeln von Blöße mit verd. Tanninlsgg. absorbiert werden kann, und ob diese Absorption eine Grenze hat. Bei den Verss. wurde der Blöße Gelegenheit gegeben, nach der Behandlung mit einer Tanninlsg. und dem Einbringen in eine zweite, dritte und vierte mit einer konzentrierteren Tanninlsg. zusammenzukommen, als es die vorhergehende war. Die Berechnung der absorbierten Tanninmenge geschah aus dem N-Gehalt des entstandenen Leders. Es zeigte sich, daß bei wiederholter Behandlung mit Tannin immer noch neue, und zwar immer geringere Mengen Tannin aufgenommen wurden, und daß somit auch eine Grenze des Absorptionsvermögens der Blöße erreicht werden muß. Das Maximum der Absorption wurde niemals durch einmalige Behandlung mit einer Tanninlsg. von bestimmter Konzentration erreicht, sondern nur

dann, wenn die Blöfse wiederholt in Tanninlsg. von immer steigender Konzentration eingelegt wurde. Haut, welche vollständig durchgegerbt war, also das Maximum der Absorption erreicht hatte, bestand, gleichviel, ob Hautpulver oder ganze Blöfsen verwendet wurden, aus annähernd gleichen Gewichtsteilen Hautsubstanz und Gerbstoff. Der N-Gehalt der eigentlichen Ledersubstanz betrug ca. 8,9—9,1%. — Vff. resumieren die Resultate ihrer eingehenden Unterss. in dem Satze: Die Resultate der Unterss. sprechen dafür, dafs man es bei der Aufnahme des Gerbstoffes durch die Blöfse bei der Lohgerbung mit physikalischen Prozessen zu thun habe. Die Menge des Gerbstoffes, die infolge von Flächenanziehung auf der Haut niedergeschlagen wird, ist wechselnd und abhängig von der Konzentration der Gerbstofflsgg.; dabei ist sie aber auch begrenzt. (D. **284**. 283—86. Sep. v. Vff. Tharandt.) HEFELMANN.

F. Knapp, *Glossen zur Theorie der Gerberei.* Vf. kritisiert die Unterss. von J. v. SCHRÖDER und J. PÄSSLER (**92**. II. 277 u. 1054) über die Gerbstoffabsorption der Haut. Die Frage, ob das Leder das Prod. eines chemischen oder physikalischen Prozesses sei, kann nach Ansicht Verf. überhaupt nicht mehr gestellt werden, seitdem man weifs, dafs bei der Entgerbung des lohgaren Leders durch alkal. Carbonate nicht irgend eine beliebige N-Verb., sondern die ursprüngliche Haut in ihrer vollen histologischen Verfassung zurückbleibt. Die unerwartete Anomalie in dem Ergebnis der Unterss. von J. v. SCHRÖDER und J. PÄSSLER, dafs nämlich eine Abnahme des Betrages des von der Haut niedergeschlagenen Tannins bei einer über einen gewissen Punkt gesteigerten Konzentration der Tanninlsg. (13 g in 500 ccm W.) erfolgt, führt Vf. auf eine irrige Voraussetzung zurück. Die am Schlusse des Vers. verbleibende Lsg. befindet sich teils in der Haut aufgesaugt und teils frei aufserhalb derselben. v. SCHRÖDER und PÄSSLER nehmen für beide Teile der Lsg. einen gleichen Tanningehalt an. Vf. zeigt nun an dem Beispiele der REIMER'schen Unterss. über die Weifsgerberei, dafs diese Voraussetzung unhaltbar ist, und dafs REIMER erst dann zu richtigen Schlüssen kam, als er eine für die Verdrängung der in der Haut aufgesaugten Lsg. — das Resultat der Gerbung nicht verschiebende — Fl. auffand und so jenen Fehler eliminieren konnte. Wie die ganze Haut, so hat auch die gemahlene Haut ein sehr starkes Imbibitionsvermögen für Fll., und es bedarf geraumer Zeit, mehr als einen Tag (die Versuchsdauer von v. SCHRÖDER und PÄSSLER), bis das Gleichgewicht durch Diffusion hergestellt ist. Es war also nach Ansicht Vf. irrig, wenn v. SCHRÖDER und PÄSSLER den Tanningehalt der gesamten Lsg. des Vers. gleich dem der äufseren Lsg. setzten, ein Fehler, der beim Arbeiten mit schwachen Lsgg. weit weniger augenfällig wird, als beim Arbeiten mit konz. Lsgg. Auspressen und Einrühren des Leders in W. genügt zur Verdrängung der imbibierten, viel schwächeren Tanninlsg. nicht, bei langem Auswaschen aber würde die entgerbende Wirkung des W. sich in nachteiliger Weise geltend machen, und zwar auf Leder schwacher Gare geringer, als auf Leder starker Gare. Auf diesen und andere Umstände sind daher die wechselnden Differenzen der „Eindampfungs-" und der „N-Methode" zurückzuführen. — Vf. hält es für a priori feststehend, dafs die Gerbstoffabsorption der Haut überhaupt eine Grenze habe, und hält daher eine experimentelle Beantwortung dieser Frage für entbehrlich. Die zweite am Schlusse ihrer Unterss. von v. SCHRÖDER und J. PÄSSLER aufgeworfene Frage, ob die allmähliche Steigerung der Konzentration der Gerblsg. Bedingung der satten Durchgerbung sei, sieht Vf. durch jene Verss. noch nicht als entschieden an, da nach Annahme Vfs. vor allem ein Gegenversuch unterlassen wurde, wobei die Haut mit Übergehung aller schwächeren Lsgg. direkt in die stärkste gebracht worden wäre. (D. **286**. 93—95. Braunschw.) HEFELMANN.

Patente.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Piperazin.* Die Nitroprodukte der aromatischen Piperazine werden infolge ihrer Schwerlöslichkeit von Alkali nur unvollkommen in Piperazin und Nitrophenol gespalten. Wendet man jedoch die nicht nur nitrierten, sondern auch gleichzeitig sulfurierten Basen an, so werden dieselben leicht zersetzt.

Man erhält auf diese Weise beim Erhitzen der nitrierten Sulfosäure des Diphenylpiperazins mit Ätznatron nach dem Verfahren des Patentes Nr. 60 547 glatt Piperazin. (Pbl. **13**. 695. DRP. 63 618. 14/1. 91. — Zus.-Pat. zu 60 547. 14/9. 90.; C. **92**. I. 360.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Sulfosäuren des Alizarinbordeaux und seiner Analogen.* Das im Hauptpatent beschriebene Alizarinbordeaux, sowie dessen Analoga lassen sich durch Behandeln mit der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt bei 100—120° leicht in wasserlösliche Sulfosäuren überführen, welche als Wollfarbstoffe verwendet werden. Dieselben Sulfosäuren erhält man, wenn man das durch Einw. hochprozentiger Schwefelsäure auf Alizarin nach dem Verf. des Patentes Nr. 60 855 erhaltene Reaktionsgemisch direkt mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure auf 100—120° erhitzt. Endlich entstehen diese nämlichen Sulfoderivate, wenn man die Sulfosäuren des Alizarins, Purpurins etc. dem Verf. des Hauptpatentes unterwirft. (Pbl. **13**. 709. DRP. 63 692. 26/7. 90. — II. Zus.-Pat. zu 60 855. 8/5. 90.; C. **92**. I. 510 u. I. Zus.-Pat. zu 62 531; C. **92**. II. 432.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., *Darstellung von Oxydationsprodukten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefelsäureäthern derselben.* Aufser den im Patent Nr. 60 855 angeführten Oxyanthrachinonderivaten lassen sich noch andere Oxyanthrachinone, welche eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einer der beiden CO-Gruppen enthalten, durch hochprozentige Schwefelsäure bei niedriger Temperatur zu Farbstoffen oxydieren. So lassen sich z. B. Chinizarin und Xanthopurpurin in Farbstoffe überführen, welche mit den aus Alizarin und Purpurin dargestellten Bordeaux grofse Ähnlichkeit zeigen. Das Verf. zur Darst. dieser Verbb. ist dasjenige des Hauptpatentes. (Pbl. **13**. 709. DRP. 63 639. 5/10. 90. — III. Zus.-Pat. zu 60 855. 8/5. 90.; C. **92**. I. 510 u. II. Zus.-Pat. zu 63 692 vorst.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen.* Die tetraalkylierten Diamidobenzhydrole lassen sich bei Ggw. von konz. Schwefelsäure mit den Halogen- und Nitrosubstitutionsprodd. der aromatischen KW-stoffe zu Leukoverbb. vereinigen, welche bei der Oxydation wertvolle Farbstoffe liefern. Zur Verwendung kommen: Chlor-, Brom-, Jodbenzol, o- und p-Chlortoluol, o- und p-Nitrotoluol.

Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle und tannierte Baumwolle grün an. Dieselben kommen als Chlorzinkdoppelsalze in den Handel und stellen dunkle, metallglänzende, in W. ll. Pulver dar. (Pbl. **13**. 709. DRP. 63743. 14/8. 91.)

Notizen.

E. v. Fedorow, *Zusammenstellung der krystallographischen Resultate des Herrn Schönflieſs u. der meinigen.* Mit einer Tafel. (ZKr. **20**. 25—75. 26/1. Petersburg.)

E. Nickel, *Über Zonenkoordinaten. Mit einer Figur.* (ZKr. **20**. 85—88. 26/1. Berlin.) —n.

E. Nickel, *Über die Gleichung der geraden Linie. Mit einer Figur.* (ZKr. **20**. 89—90. 26/1. Berlin.)

Schluſs der Redaktion: den 6. Dezember 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1892 Band II. No. 26. 28. Dezember.

Apparate.

G. Lunge, *Verbesserungen am Gasvolumeter.* Für das Reduktionsrohr des Gasvolumeters (**90**. I. 745) genügen die gewöhnlichen Hähne nicht, um das ein für allemal auf 760 mm und 0° eingestellte Luftvolum konstant zu erhalten; namentlich kann bei starken Druckverminderungen oder -vermehrungen Luft ein- oder austreten. Das Zuschmelzen des oberen Teiles des zu einer Kapillare ausgezogenen Reduktionsrohres kann durch Temperaturerhöhung bei ungeschickter Zuschmelzung Fehler verursachen, und beim Abbrechen der Kapillare wird das Rohr unbrauchbar. Zur Herstellung eines sicheren Verschlusses verwendet der Vf. die Vorrichtung 110 oder 111. Bei der Anordnung wie in Fig. 111 wird über die verdickte Kapillare ein Schlauch gezogen, und nach erfolgter Einstellung des Gasvolums wird ein Tropfen Quecksilber in den Schlauch gebracht, das die Kapillare absperrt, ohne in sie einzudringen. Dann wird durch ein verdicktes Glasrohr der Schlauch verschlossen und derselbe festgebunden.

Besser ist die Vorrichtung wie in Fig. 110. Der Verschluſs des oberen Teiles des Reduktionsrohres erfolgt hier durch den Glasstopfen, der an einer Seite bis in halbe Höhe eine rinnenförmige Bohrung trägt, die mit einer entsprechenden Rinne in dem Halse bei geeigneter Stopfenstellung in Verb. steht und den Zutritt u. Austritt von Luft bei der Einstellung gestattet. Nach erfolgter Einstellung wird der Stopfen gedreht, so daſs die Luft abgesperrt ist, und die Dichtung wird durch Einfüllen von Quecksilber in die Erweiterung über dem Stopfen absolut vollkommen. Damit bei der Bewegung kein Quecksilber verschüttet werden kann, und damit der Stopfen noch fester gehalten wird, wird die Erweiterung des Halses mit einem Kork- oder Kautschukstopfen verschlossen, der auf den Glasstopfen drückt und eine enge Glasröhre trägt, durch die das Quecksilber bei Temperaturerhöhung Spielraum für die Ausdehnung gewinnt.

Die Einteilung des Reduktionsrohres beginnt in den neueren Apparaten statt bei 100, bei 95 ccm u. reicht bis 125 ccm. Der verengte Teil des Reduktionsrohres, der die Teilung trägt, ist jetzt so eingerichtet, daſs 1 ccm möglichst nahe 10 mm Höhe einnimmt. Es ist dadurch möglich, ein Reduktionsrohr, das auf trockene Luft eingestellt ist, zur Messung feuchter Luft zu verwenden, oder umgekehrt. Will man z. B. mittels eines auf feuchte Luft eingestellten Reduktionsrohres ein trockenes Gas bei 15° messen, so stellt man das Niveaurohr so ein, daſs das Quecksilber im Reduktionsrohr bei 100 steht, das Quecksilber im Gasmeſsrohr aber bringt man nicht mit dem im Reduktionsrohr auf gleiches Niveau, sondern mit der Marke 98,7 des Reduktionsrohres, so daſs das Gas im Gasmeſsrohr unter einem um 13 mm höheren Druck steht, als im Reduktionsrohr, entsprechend dem Drucke des Wasserdampfes bei 15° (12,7 mm).

Will man das Gasvolumeter nach dem Vorschlage von JAPP (**91**. I. 1025; **92**. I. 4) dazu benutzen, um direkt die Gewichte der Gase abzulesen, so schlieſst man wie gewöhnlich eine dem reduzierten Volum von 100 ccm Gas entsprechende Luftmenge in das Volumeter ein, stellt das Quecksilber in demselben aber bei jeder Ab-

lesung nicht auf 100 ein, sondern auf das mit 100 multiplizierte Litergewicht des reduzierten Gases, z. B. auf 143,0 bei Sauerstoff, 125,5 bei Stickstoff, 129,4 bei Luft, oder wenn das mit 100 multiplizierte Litergewicht zu grofs ist, auf einen Teil desselben, z. B. bei Chlor auf $^1/_3$ = 105,6. Im ersteren Teil entspricht jedes Kubikzentimeter des im Gasmefsrohr gemessenen Gases 1 mg, beim Chlor 3 mg. Man kann auch bei der azotometrischen Bestimmung des Stickstoffs den konstanten Fehler dieser Methode, $2^1/_2$%, gleich mit in Rechnung setzen, indem man das Reduktionsrohr auf $\frac{125{,}5 \times 100}{97{,}5}$ einstellt und dann direkt die wirklichen Milligramme N abliest. Stellt man auf $\frac{125{,}5 \times 17 \times 100}{14 \times 97{,}5}$ = 156,3 ein, so kann man direkt die Milligramme NH_3 ablesen. Um statt CO_2 (144) direkt $CaCO_3$ (100) zu erhalten, stellt man das Reduktionsrohr auf $\frac{196{,}6 \times 100}{44 \times 4}$ = 111,7 und jedes Kubikzentimeter des unter gleichem Druck stehenden Gases im Gasmefsrohr entspricht dann 4 mg $CaCO_3$.

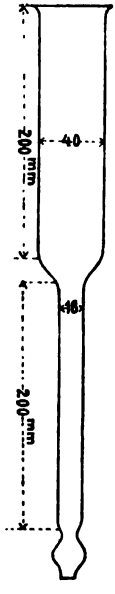


Fig. 109.

Fig. 110.

Fig. 111.

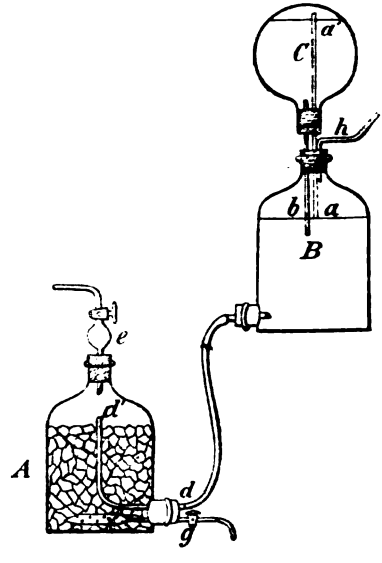


Fig. 112.

Für solche Zwecke wendet man Reduktionsröhren an, deren Teilung von 95—150 ccm reicht. — Zur Ersparung von Quecksilber giebt der Vf. dem Niveaurohr die in Fig. 109 in $^1/_6$ der Naturgröfse gezeichnete Form. Der Vf. hat auch ein bequemes eisernes Stativ anfertigen lassen, bei dem das Niveau und Reduktionsrohr in einer Doppelklammer, in der sie einzeln verstellbar sind, mittels eines dünnen Stahlseils, einer Rolle, Seiltrommel und Kurbel auf und abwärts bewegt werden können, mit einem Zahnrad u. Sperrklinke für einfache u. einer Spannvorrichtung für feine Einstellung. Der Apparat ist von ALBERT JÖGE in Zürich, Rämistrafse, oder C. DESAGA in Heidelberg zu beziehen. (B. **25**. 3157—64. 14/11. Zürich.) BODLÄNDER.

Alexander v. Kalecsinszky, *Über einen kontinuierlich wirkenden Gasentwickelungsapparat.* Der Apparat in Fig. 112 vermeidet die oft besprochenen Übel-

stände des KIPP'schen Apparates, wirkt konstant, nutzt die Säure vollständig aus, besitzt den Vorzug, daſs sich die verbrauchte Säure nicht mit der noch aktionsfähigen mischt, und daſs das Niveau und der Druck der reinen Säure und damit die Geschwindigkeit der Gasentwickelung konstant bleiben. Von dem DEVILLE'schen Apparat unterscheidet sich der Apparat Vfs. vor allem dadurch, daſs die Säure nicht von unten zuströmt, sondern von oben nach unten, sowie dadurch, daſs die Kies-, Glas- oder Porzellanscherbenschicht fehlt. Das ganze Gefäſs *A* wird mit Zn, $CaCO_3$ oder FeS gefüllt, damit die zufließende Säure mit einem Überschuſs an fester Substanz in Berührung tritt und vollständig ausgenutzt wird. Das Säurezuflußrohr *dd'* reicht, wie schon erwähnt, bis über das Niveau der festen Substanz; das Abflußrohr mit Hahn, *g*, ist im Innern von *A* mit einer siebartigen Röhre verbunden, damit es nicht verstopft werde. — Stellt man das Säuregefäſs *B* mit *A* in gleiche Höhe, so kann keine Säure nach *A* überfließen, sondern nur in der Röhre *dd'* die Höhe *d'* erreichen; wird dagegen *B* höher gestellt, so tritt Säure bei *d'* aus und entwickelt Gas, das durch *e* abgeleitet wird. Wird dabei mehr Gas entwickelt, als durch *e* abgeführt werden könnte, so treibt das Gas die Säure in *dd'* zurück, ja es kann sogar Gas nach *B* übertreten und von da ausströmen. Die Säure kann alsdann nur wieder nach *A* übertreten, wenn die bereits ausgeströmte Säure verbraucht ist. Bei dieser Einrichtung kann die Säure nur tropfenweise auf die Substanz fließen. Damit der Säurestand stets derselbe bleibe, verwendet Vf. eine mit verdünnter Säure gefüllte MARIOTTE'sche Flasche *C*, aus der die Säure von selbst nachfließt. Der Apparat gestattet auſserdem, die ganze Menge der Säure mit dem entwickelten Gase vollständig zu sättigen u. die in der Fl. gel. Luftmenge zu entfernen. Zum Verschlusse dienen mit Paraffin ausgekochte und damit bestrichene Korke; zur Verb. von *A* und *B* dient eine Asphaltkautschukröhre oder eine Bleiröhre mit Hahn. — Die Verdünnungsgrenze der Säuren hat Vf. aus dem Lösungsvermögen der sich bildenden Salze berechnet, und er benutzt zur H-Entw. 45 Vol. konz. H_2SO_4 auf 100 Vol. W., zur H_2S-Entw. 21 Vol. konz. H_2SO_4 auf 100 Vol. W. etc. Die Korke von *C* u. *B* sind dicht aufeinander gesetzt und mit Paraffin verkittet. — Nach gleichem Prinzip ist auch der KIPP'sche Apparat leicht umzugestalten. (ZA. **31**. 344—48. Budapest. Lab. d. geol. Anstalt.) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Mathias Cantor, *Zur Chemie des Akkumulators.* Gegenüber den Angaben von STREINTZ (**90**. I. 69), wonach Blei 57 Vol. Wasserstoff absorbiere, hatte der Vf. den Nachweis geliefert, daſs die Wasserstoffentwickelung nicht durch das Entweichen okkludierten Gases bewirkt werde, sondern durch die Einw. der H_2SO_4 nach der Gleichung:

$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2.$$

Gegen des Vfs. Nachweis haben NEUMANN und STREINTZ einige Einwendungen erhoben (**92**. II. 643); da sie selbst aber nur eine minimale H-Aufnahme nachwiesen 0,11—0,15 des Vol. vom Pb, kann diese angebliche Okklusion des Wasserstoffs für die Chemie des Akkumulators keinerlei Bedeutung besitzen. (W. **47**. 424—25. Tübingen. Juli.) BODLÄNDER.

Wilder D. Bancroft, *Über Oxydationsketten.* Zwei mit einem angesetzten Glasrohre versehene Gefäſse wurden durch von Platinelektroden durchsetzte Korke verschlossen und das eine mit einem Oxydations-, das andere mit einem Reduktionsmittel beschickt. Die seitlich angeschmolzenen Glasröhren waren nach unten umgebogen und tauchten in einen kleinen Trog, der mit einer indifferenten Salzlsg. ge-

füllt war. Von der Natur der letzteren war die galvanometrisch gemessene elektromotorische Kraft der Kette unabhängig (d. h. die sicher vorhandenen Differenzen blieben innerhalb der Beobachtungsfehler, die nach einigen Hundertstel Volt zählten. D. Ref.) Die elektromotorische Kraft (welche Stromrichtung? D. Ref.) war, wie zu erwarten, gleich der Summe der Potenzialdifferenzen von Elektrode und Lsg., d. h. additiv aus für jedes Reduktions- und Oxydationsmittel bestimmte Konstanten berechenbar (dies ist wohl selbstverständlich, wenn man von den verhältnismäßig kleinen Potenzialdifferenzen an den Berührungsstellen der drei Fll. absieht, und unrichtig, wenn man es nicht thut. D. Ref.) Von der Konzentration fand Vf. die Kraft innerhalb weiter Grenzen unabhängig; dasselbe schien für die Elektroden zu gelten, solange diese nicht angegriffen werden. Von der Natur des indifferenten, d. h. nicht als Reduktions-, bez. Oxydationsmittel, wirksamen Ions war die Kraft im allgemeinen ebenfalls unabhängig; eine Ausnahme hiervon bildet der Satz, daß eine freie Säure ein stärkeres Oxydationsmittel bildet, als das entsprechende Salz, und daß das Gegenteil für das Reduktionsmittel gilt. (ZP. **10**. 387—409. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Emil Fischer und **Eduard Schmidmer**, *Über das Aufsteigen von Salzlösungen in Filtrierpapier*. Nach den Verss. von SCHÖNBEIN eilt beim Aufsteigen von wss. Lsgg. in Filtrierpapier das W. dem gelösten Stoffe voran, und ist die relative Steighöhe des letzteren für verschiedene Stoffe verschieden. Anwendung fand dieses Verhalten u. a. zur Erkennung verschiedener Farbstoffe. Erklärt wird dasselbe von SCHÖNBEIN durch die Haarröhrchenanziehung, von OSTWALD durch eine der porösen Kohle ähnlichen Wirkung des Papiers. Letztere Erklärung genügt nicht für die Veränderung der Lsgg. einfacher, anorganischer Körper, wie Säuren, Basen, Salze, welche von reiner Papiermasse nur in ganz geringem Grade festgehalten werden. Vff. glauben, daß die Scheidung hier hauptsächlich durch die verschiedene Diffusion der gelösten Stoffe bewirkt wird. Die Verss. der Vff. zeigen in der That, daß von zwei Salzen dasjenige rascher im Papier aufsteigt, dessen Diffusionsgeschwindigkeit die größere ist. Auf diese Weise lassen sich die Diffusionsvorgänge in Lsgg. ebenso gut beobachten, wie mittels Membranen, und ist das Verf. für alle Papier benetzende Fll. anwendbar. Als Apparat diente eine Glasröhre von 70 cm Länge und 2 cm lichter Weite. Dieselbe enthielt sechs cylindrische Rollen von mit HCl u. HF gereinigtem Filtrierpapier, welche untereinander u. mit der Glaswand in Berührung stehen (Länge jeder Rolle = 10 cm, Gewicht ca. 7 g). Die Glasröhre wurde einige Zentimeter tief senkrecht in die betreffende Lsg. getaucht, bis die aufgestiegene Fl. die fünfte Rolle vollständig benetzte (Dauer: ca. 3—4 Tage; Zimmertemperatur). Zur Ermittelung der Zus. der aufgestiegenen Fl. wurde die Röhre bei den Enden der einzelnen Rollen abgesprengt, die Lsg. aus dem Papier mit dem betr. Lösungsmittel ausgewaschen u. bestimmt. — Spezielle Resultate:

1. Aus einem Gemenge von gleichen Gewichtsteilen NaCl und $BaCl_2$ in wss. Lsg. steigt das rascher diffundierende Chlornatrium auch rascher im Papier auf.

2. Hinsichtlich des Zerfalls von Doppelsalzen u. ähnlichen Verbb. in Lsg. ergab sich folgendes: a. *Doppelsulfate:* Ferroammoniumsulfat, $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$. Ferrokaliumsulfat, $FeSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$, und Nickelkaliumsulfat, $NiSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$, erleiden in verdünnter Lsg. eine starke Dissociation, in gesättigter Lsg. dagegen eine so geringe Spaltung, daß sie nicht mehr erkannt werden kann (s. RÜDORFF, **88**. 240. 1147. 1522). — b. *Doppelchloride:* Von den Verbb. des Quecksilberchlorids mit Natrium-, Lithium- und Ammoniumchlorid werden die beiden ersten durch Wasser, aber nicht durch Alkohol gespalten; Quecksilberchlorid-Chlorammonium, $HgCl_2(NH_4)Cl + H_2O$, ist auch in wss. Lsg. beständig (Menge des Quecksilbers zu der des Ammoniaks im Doppelsalz — 1 : 1, in der 4. Rolle = 1 : 0,999).

— c. Wie die meisten Doppelsalze der Phosphorsäure, des Cyanwasserstoffs nicht dissociiert werden (J. VAN BEMMELEN, RÜDORFF, HITTORF, RAOULT), so erwiesen sich auch als nicht spaltbare Doppelsalze: Natriumammoniumphosphat, $Na(NH_4)HPO_4 + 4H_2O$, Kaliumsilbercyanid, $KCNAgCN$, Kaliumnatriumtartrat, $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$. — d. Traubenzuckerchlornatrium, $2C_6H_{12}O_6 + NaCl$, wird in wss. Lsg. gespalten. — e. Naphtalinpikrat, $C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3OH$, u. Methylketolpikrat, $C_9H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, sind in k. W. unl., werden durch h. W. rasch zerlegt und sind in A. u. Aceton ohne Trennung in die Komponenten ll. — f. Besondere Verss. zeigten, daſs bei Ferroammoniumsulfat und Traubenzuckerchlornatrium die Trennung durch die Membran vollständiger ist, als beim Aufsteigen im Papier, was sich bei Quecksilberchlornatrium umgekehrt erwies. — Bei Anwendung einer alkoh. Lsg. passieren nur sehr kleine Mengen des Salzes die Membran, und ist in solchen Fällen die neue Methode sicherer. (A. **272**. 156—69. 26/10. [31/8.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.)
WACHTER.

I. Traube, *Die Hypothesen der elektrolytischen Dissociation und der Ionisation.* Der Vf. hält nicht mehr wie früher die Annahme verschieden groſser Molekularkomplexe für ausreichend, das verschiedene Verhalten der Elektrolyten von den Nichtelektrolyten zu erklären, sondern neigt sich zu einer von der Hypothese der elektrolytischen Dissociation wenig verschiedenen Hypothese der Ionisation. Dieselbe soll mehr erklären, als die Hypothese von ARRHENIUS. Nach dieser Anschauung werden die Ionen durch ein lockeres Band zusammengehalten, das jedem derselben freie Stöſse gegen die Wand gestattet. Über die Natur dieses Bandes macht der Vf. zunächst keine Annahmen. Daſs trotz des kleineren Molekularvolums vieler Elektrolyten dieselben Membranen weniger leicht durchdringen, als das W., dessen Molekularvolum in wss. Lsg. 18 beträgt, erklärt der Vf. dadurch, daſs ein Elektrolyt nur dann eine Membran durchdringen kann, wenn die Ionen, die an den beiden Enden desselben Bandes hängen, dieselbe Bewegungsrichtung besitzen, was nur in sehr seltenen Fällen eintreten wird. (B. **25**. 2989—93. 24/10.) BODLÄNDER.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *Über die Erniedrigung der Erstarrungspunkte von Kadmium, Wismut und Blei in Legierung mit anderen Metallen.* Die Vff. geben von den Verss., über deren Resultate (**91**. I. 129) berichtet worden ist, die Details. Bei zunehmender Konzentration eines Metalls in einem anderen Metall als Lösungsmittel sinkt die Atomerniedrigung. Die Vff. nehmen an, daſs die Formel von VAN'T HOFF, $d\vartheta = \varkappa n \vartheta^2$, wo $d\vartheta$ die Erniedrigung des Gefrierpunktes, $\varkappa$ eine Konstante, n proportional der Menge der gel. Metalls und ϑ der absolute E. des reinen Lösungsmittels ist, nur für unendlich verd. Lsgg. gilt; für endliche Konzentrationen gilt die Formel $d\vartheta = \varkappa n \vartheta(\vartheta - d\vartheta)$. Die Erniedrigung ist niemals gröſser, als unter der Annahme berechnet wurde, daſs die Metalle als einzelne Atome in den metallischen Lsgg. enthalten seien; sehr häufig ist die Erniedrigung kleiner. (JCh. **61**. 888—914. Sidney. Sussex College. Cambridge. November.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

H. Le Chatelier, *Dissociation von Bariumsuperoxyd.* Die Zers. von BaO_2 durch die Wärme wird gewöhnlich als Beispiel für die Dissociation mit fester Spannung angegeben, ohne daſs bis jetzt ein Vers. bestände, der eine solche Zers. beweist. Um diese Frage zu untersuchen, stellte Vf. auf folgende Weise ein fast reines Superoxyd dar. Mehr oder weniger wasserhaltiges Superoxyd wurde im trocknen und reinen O-Strome bei 700° so lange erhitzt, als eine Entw. von W. wahrzunehmen war. Man erhält so kein absolut reines Superoxyd, sondern ein solches,

das die minimale Menge von Barythydrat enthält, die notwendig ist, um der Absorption von O sicher zu sein. Die für einen mittleren Grad der Zers. beobachteten Tensionen in mm nähern sich den Dissociationsspannungen des Calciumcarbonates für dieselben Temperaturen.

Temperaturen	525	555	650	670	720	735	750	775	785	790°
Spannungen	20	25	65	80	210	260	340	510	620	670.

Die Tensionen sind zu Anfang der Zers. des mit O bis zur Sättigung beladenen Superoxyds viel höher und sind dagegen viel schwächer am Ende der Zers.

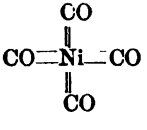
Die Dissociation des Superoxyds ist also eine Erscheinung, die weniger einfach ist, als man annimmt. Sie fordert notwendig die Dazwischenkunft von Wasserdämpfen. Die Ggw. eines geschmolzenen Gemisches von Barythydrat und Superoxyd ist für die O-Absorption unumgänglich notwendig. Unter diesen Bedingungen kann die Dissociationsspannung nicht streng genommen fest sein, sie kann es nicht eher sein, als bis das geschmolzene Gemisch mit Bariumsuperoxyd und wasserfreiem Baryt gesättigt ist, d. h. sich in Berührung mit einem Überschusse beider Körper befindet.

Die Tension, welche die Dissociation begrenzt, beginnt mit einem sehr hohen Werte, der theoretisch unendlich ist, wenn das Prod. mit O gesättigt ist. In dem Maße, wie die Zers. vorschreitet, sinkt die Tension bis zu dem Augenblicke, wo sich genug wasserfreier Baryt gebildet hat, so daß ein Teil im festen Zustande bleibt. Von diesem Augenblicke an bleibt die Tension so lange konstant, als Superoxyd fest bleibt. Sobald diese Substanz in dem geschmolzenen Gemenge nur im Zustande der Lsg. besteht, fängt die Tension an, regelmäßig zu sinken, um im Augenblicke, wo die Zers. vollständig ist, Null zu werden. (Cr. **115**. 654—56. [31/10.*].) SACHSSE.

A. Liversidge, *Über Eisenrost, welcher magnetische Eigenschaften besitzt.* Der Vf. hat zahlreiche Proben Eisenrost der verschiedensten Herkunft geprüft und gefunden, daß der Rost meist magnetisch, häufig auch polar magnetisch ist. Die Prüfung erfolgte nur durch schwache Magnete oder Elektromagnete. Magnetischer Rost enthält gewöhnlich mehr oder weniger Eisenoxydul gemischt mit wechselnden Mengen Eisenoxyd und W. Aber auch völlig oxydul- und metallfreier Eisenrost erwies sich in einzelnen Fällen magnetisch und sogar attraktiv. Das natürliche Eisenoxyd und dessen Hydrate, wie Hämatit, Goethit, Limonit etc. sind selbst nicht magnetisch gegen einen gewöhnlichen Stabmagnet, enthalten aber zuweilen etwas Magnetit. Das durch Fällung aus einer Lsg. von Ferrodicarbonat erhaltene und auch manches durch Fällung anderer Eisensalze erhaltene Eisensesquioxyd ist magnetisch oder kann durch langes Kochen oder Erhitzen auf verschiedene Temperaturen bis zur Rotglut steigend, magnetisch gemacht werden ohne eine Beimengung von Monoxyd zu enthalten. Magnetisches, von Monoxyd freies Sesquioxyd kann auch, wie ROBBINS, 1859, gezeigt hat, durch Erhitzen von Magneteisen an der Luft erhalten werden. (Australasian Association for Adv. of Science, Hobart Meeting 1892; ChN **66**. 230 bis 232 u. 239—43.) BODLÄNDER.

Ludwig Mond, *Die metallischen Carbonyle.* Kohlenoxyd ist das einzige Radikal, welches in freiem Zustande existieren kann. Dabei ist dasselbe wenig reaktionsfähig und läßt sich nur mit sehr energisch wirkenden Körpern, wie Chlor und Kalium direkt vereinigen. Vielleicht sättigen sich im Kohlenoxyd die freien Valenzen des Kohlenstoffs gegenseitig. Das einzige bisher bekannte Metallcarbonyl war das von LIEBIG entdeckte Kohlenoxydkalium, jener bei der Fabrikation des Kaliums auftretende, so furchtbar explosive Körper, der später von NIETZKI u. BENKISER als $C_6O_6K_6$, das Kaliumsalz des Hexaoxybenzols, erkannt wurde. Später fing man an, die Rolle des CO bei den Hochofenprozessen zu studieren. LOWTHIAN und ALDER

WRIGHT zeigten, daſs Metalle (auch Ni u. Co) bei Rotglut das CO in C u. CO_2 überführen. Metallcarbonyle können nur bei niederer Temperatur und mit Hilfe in feinster Verteilung befindlicher Metalle dargestellt werden. Diese werden durch Zersetzen der Metalloxalate im H-Strom bei möglichst niedriger Temperatur erhalten. Wird CO über so präpariertes Nickel bei gewöhnlicher Temperatur geleitet, so bildet sich das flüchtige Nickelcarbonyl. Dasselbe ist *Nickelkohlenoxyd*, $Ni(CO)_4$ und kann durch gute Kühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden, die bei 25° zu spieſsförmigen Krystallen erstarrt. Dasselbe brennt mit hellleuchtender Flamme, durch ein auf ca. 200° erhitztes Eisenrohr geleitet, setzt es einen glänzenden Spiegel von metallischem Nickel ab. Es ist giftig, doch ist seine Giftwirkung nur die des Kohlenoxyds. Durch Oxydation zerfällt es in Nickeloxyd und Kohlenoxyd. Metalle oder Salze reagieren nicht darauf. Die Rkk. der CO-Gruppe organischer Verbb. zeigt das Nickelkohlenoxyd nicht. Der Luft ausgesetzt, scheidet es kohlensaures Nickel aus, mit NO_2 giebt es eine schöne blaue Färbung. Es hat, im Gegensatz zu den übrigen paramagnetischen Ni-Verbb. stark diamagnetische Eigenschaften und ist elektrisch ein fast vollständiger Nichtleiter. Es absorbiert alle ultravioletten Strahlen jenseits 3820 Wellenlänge. Seine Flamme giebt ein kontinuierliches Spektrum. Mit H verdünnt, brennt es mit leuchtend gelb-grüner Flamme und giebt dann ein Streifenspektrum, welches mit dem Funkenspektrum des Nickels identisch ist. Das magnetische Rotationsvermögen ist gröſser als das aller anderen Körper mit Ausnahme des Phosphors. Die Atomrefraktion des Ni im $Ni(CO)_4$ ist ungefähr $2^1/_2$ mal so groſs als in anderen Ni-Verbb., auch das Zerstreuungsvermögen ist gröſser. Nimmt man an, daſs die Atomrefraktion mit der Wertigkeit eines Elements wächst, so sollte das Ni hier achtwertig sein, entsprechend beistehender Formel. Aus dem gleichen Grunde würde man aber in dem Eisenkohlenoxyd, $Fe(CO)_5$, welches in allen Eigenschaften der Ni-Verb. durchaus ähnlich sich verhält, das Eisen als zehnwertig annehmen, eine Zahl, mit der das Eisen allein unter allen Elementen dastehen würde. Die Schwierigkeit läſst sich vielleicht beseitigen, wenn man annimmt, daſs die CO-Gruppen ringförmig verbunden sind.



Das *Eisencarbonyl* wird wie das Nickelkohlenoxyd dargestellt. Es hat Bernsteinfarbe, F. —21° und zersetzt sich bei 180°. ROSCOE fand es in Kohlenoxyd, welches lange Zeit in einer eisernen Bombe komprimiert war. Höchst wahrscheinlich spielt es eine Rolle in dem uralten Prozesse der Cementstahlfabrikation. Gegen Reagenzien verhält es sich im allgemeinen wie $Ni(CO)_4$. Mit krokonsaurem Eisen, welches ja auch die Formel FeC_5O_5 hat, ist es nicht identisch, was nicht auffällt, wenn man bedenkt, daſs im Krokonat das Eisen mit dem Sauerstoff verbunden ist. Im Sonnenlicht wandelt sich das Eisenkohlenoxyd allmählich in einen schön gefärbten festen Körper, der beim Erhitzen unter Eisenabscheidung Eisenkohlenoxyd abgiebt, bei vorsichtigem Erhitzen im CO-Strom jedoch vollständig in gewöhnliches Eisenkohlenoxyd zurückverwandelt wird. Vielleicht entspricht derselbe der Formel $Fe_2(CO)_7$. — Von anderen Metallen, auch vom Co, konnten bisher keine Carbonylverbb. erhalten werden. — Vf. ist damit beschäftigt, ein Verfahren der Trennung von Ni und Co vermittels Kohlenoxyd, und ebenfalls ein solches zur direkten Gewinnung des Nickels aus seinen Erzen auszuarbeiten. Indem man das Nickelkohlenoxyd durch erhitzte Formen beliebiger Art leitet, ist es möglich, die verschiedensten Gegenstände, Schalen, Kolben, Retorten etc. aus Nickel oder vernickelt direkt herzustellen. (Msc. [4.] **6**. II. 185—93. Nov.) MUHLERT.

C. T. Heycock u. **F. H. Neville**, *Isolierung einer Verb. von Gold und Kadmium.* Aus ihren Vers. (**92**. I. 153) über die Auflösung von Gold und Kadmium in Zinn haben die Vff. geschlossen, daſs Gold und Kadmium eine Verb. der empirischen

Formel AuCd bilden. Durch Zusammenschmelzen von Gold mit Kadmium im Vakuum, wobei eine Lichterscheinung beobachtet wurde, und mehrstündiges Erhitzen des leergepumpten Rohres zur Entfernung des überschüssigen Kadmiums wurde eine graue bis silberweiße Substanz erhalten, die sehr spröde und stark krystallinisch ist. Der Körper wird von kalter HNO_3 wenig angegriffen, leicht aber von HNO_3 oder h. HCl, wobei das Gold in der Form des ursprünglichen Stückes zurückbleibt. Die Zus. des Körpers entspricht genau der Formel AuCd. (JCh. **61**. 914—19. November. Sidney. Sussex College. Cambridge.) BODLÄNDER.

Harry F. Keller u. F. Smith, *Das Atomgewicht des Palladiums.* Da den Vff. die von KEISER (**89**. II. 244) ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Palladiums nicht einwandsfrei erschien, führten sie eine neue Bestimmung aus, bei welcher das Palladium aus einer ammoniakalischen Lsg. von Palladammoniumchlorid elektrolytisch ausgeschieden wurde. (Vgl. **90**. I. 946). Das von HERAEUS bezogene Metall enthielt Verunreinigungen von Gold, Platin, Rhodium, Kupfer und Eisen. Um es rein darzustellen, wurde es in Königswasser gelöst, der Überschuß des letzteren verdampft, der Rückstand mit HCl aufgenommen, mit NH_3 im Überschuß versetzt und vom Eisenhydroxyd und der Verb. $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$ abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde durch HCl Palladammoniumchlorid gefällt, abfiltriert, gewaschen, wieder in NH_3 gelöst, vom Rhodiumsalz filtriert und nochmals gefällt. Das trockene Salz wurde an der Luft geglüht, dann im Wasserstoffstrome reduziert, das Metall in Königswasser gelöst, die Lsg. mit HCl zur Trockne gedampft, das Chlorid in verd. HCl gelöst, die Lsg. mit Natriumcarbonat sorgfältig neutralisiert und durch Zusatz von Quecksilbercyanidlsg. das Palladium als Palladocyanid gefällt. Dieses wurde filtriert, gewaschen und getrocknet und in der Muffel 4 Stunden stark erhitzt. Das Metall wurde zur Entfernung des Kupfers mit HCl extrahiert, dann in Königswasser gelöst, die Lsg. mehrmals mit HCl eingedampft, mit verd. HCl aufgenommen, und SO_2 wurde eingeleitet. Die Lsg. nahm hellgelbe Farbe an, und es schied sich Gold mit etwas Palladium aus und auf Zusatz von Rhodankalium Kupferrhodanür. Nach Verjagung der SO_2 wurde die Hauptmenge des Palladiums durch Zusatz von ameisensaurem Kalium als schwarzes Pulver gefällt. Das Metall wurde geglüht und wie oben in das Palladammoniumchlorid verwandelt und über H_2SO_4 u. P_2O_5 getrocknet. Für die Bestimmungen wurden abgewogene Mengen des Salzes in ammoniakalischer Lsg. elektrolysiert, wobei versilberte Platinschalen als Kathoden dienten. Als Mittel von 9 Versuchen ergab sich bezogen auf H = 1, N = 14,01 und Cl = 35,37 das Atomgewicht zu 106,914, mit einem Maximalwert von 106,955 und einem Minimalwert von 106,885. Dass das elektrolytisch ausgeschiedene Palladium, welches vor den Wägungen im Ölbade auf 150° erwärmt wurde, keinen Wasserstoff okkludiert enthielt, wurde durch besondere Versuche festgestellt. Die Lsgg., aus denen sich das Metall abgeschieden hatte, wurden immer mit H_2S geprüft.

Die Abweichungen von der von KEISER erhaltenen Zahl 106,35 erklären die Vff. damit, daß das Salz von KEISER nicht genügend gereinigt war, und daß beim Erhitzen des Palladammoniumchlorids Verluste an Metall durch Verstäubung und durch Verflüchtigung entstehen. Im Mittel von vier Versuchen mit ihrem Salz nach KEISER's Methode erhielten sie den Wert 106,5. — In zwei Versuchen führten die Vff. das Doppelsalz durch Erhitzen im H_2S-Strome in das Sulfid über und erhielten dabei übereinstimmend den Wert 107,07, dem sie aber geringere Bedeutung als dem obigen beilegen. (Am Ch. **14**. 423—34; Michigan Mining School and Univ. of Pennsylvania. Oktober.) BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Nachtrag zu der Abhandlung: Über das Doppelsalz von Jodblei u. Jodkalium.* Für das Doppelsalz war nach den Angaben von DITTE die Zus. entsprechend $PbJ_2.2KJ.2{,}5H_2O$ angenommen worden. Nach HERTY (**92**. I. 691)

gilt aber die Formel $PbJ_2.KJ.2H_2O$, was die Analysen des Vf. bestätigen. Infolgedessen sind an den früheren Schlußfolgerungen des Vf. (**92**. I. 772) folgende Abänderungen anzubringen. Das Doppelsalz besitzt weder ein F., noch eine reine Löslichkeit; die Lsgg., mit denen es im Gleichgewicht sich befindet, enthalten mehr KJ im Verhältnis zu PbJ_2, als der Zus. des Doppelsalzes entspricht. Bei höheren Temperaturen wird das Doppelsalz neben der Lsg. in ein anderes Doppelsalz zersetzt, das $^1/_2$ H_2O enthält, und dessen Verhältnis der Jodüre unbekannt ist. Es besteht höchstwahrscheinlich für keines dieser beiden Doppeljodüre eine Temperatur der Umwandlung in die beiden Komponenten. (ZP. **10**. 467—76 18/10. Lab. Leiden.)

NERNST.

A. Oberbeck, *Über das Verhalten des allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom. Zweite Mitteilung* (vgl. **92**. II. 152). Zur Darstellung der Silbermodifikationen wurden die folgenden vier Mischungen angewandt: 1. Lsgg. von Seignettesalz, Ferrosulfat und Silbernitrat, 2. Lsgg. von Natriumnitrat, Ferrosulfat und Silbernitrat, 3. Natronlauge und Dextrin in wss. Lsg. und in kleinen Mengen zuzusetzende Silbernitratlsg. und 4. Soda und Tannin und Silbernitratlsg. Bei 1 bildet sich der Nd. spontan und kann nach Entfernung der Mutterlauge weiter verarbeitet werden. Der aus Mischung 2 entstehende Nd. ist in W. mit roter Farbe l. und wird aus den Lsgg. durch Zusatz neutraler Salzlsgg. niedergeschlagen. 3 und 4 geben tief dunkelrot gefärbte Lsgg., aus denen erst durch Zusatz starker Säuren HNO_3 und H_2SO_4 das Silber niedergeschlagen wird. Es wurden so vier Gattungen von Silber erhalten, die verschiedenes Verhalten zeigten. Durch Auftragen des feuchten Nd. mit einem Pinsel auf Kartonpapier wurden Silberstreifen verschiedener Farbe und Leitungsfähigkeit erhalten. Die Farben sind bei 1 gold- oder kupferfarben oder glanzlos und grau bis braun, bei 2 hellblau oder olivengrün oder goldfarben, bei 3 glänzend gelbgrün, blaugrün oder hellblau, bei 4 glänzend hellblau. Die Gattungen 1 u. 2 sind leitend, 3 und 4 nicht leitend. Durch Druck konnten alle 4 Gattungen in gewöhnliches metallglänzendes weißes Silber übergeführt werden.

Bei Temperaturerhöhung findet Farbenwechsel statt; noch mehr aber wird dadurch das Leitungsvermögen verändert. Gattung 1 u. 2, die schon vor der Erwärmung leiten, leiten nach Temperaturerhöhung wesentlich besser; der Widerstand steigt aber nach einigen Tagen wieder etwas an. Streifen der Gattung 3, welche zuvor isolieren, werden nach Erwärmung auf 60° wenig auf 160° etwas besser leitend. Die Streifen der Gattung 4 bleiben auch nach der Erwärmung isolierend und werden überhaupt durch keinerlei Einw. Leiter. Die Gattungen 1 und 2 unterscheiden sich dadurch, daß man bei der ersteren durch Erwärmung den Widerstand sehr wesentlich herabsetzen kann; bei Gattung 2 dagegen hat die Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur eine Grenze, über welche hinaus erwärmt, die Blättchen wieder größeren Widerstand zeigen, und infolge dessen läßt sich bei ihnen der Widerstand nicht auf so kleine Werte bringen wie bei 1. Die Widerstandszunahme aller drei Gattungen bei einer zweiten und dritten Erwärmung ist analog dem Verhalten der Leiter erster Klasse. Durch Belichtung wird der Widerstand namentlich von Gattung 1 erheblich vermindert, und die Widerstandsabnahme schreitet mit der Zeit immer weiter fort.

Durch Eintauchen der Streifen in Säuren, Abspülen mit W. und Trocknen an der Luft wird der Widerstand vermindert und um so mehr, je konz. die Säuren sind; letzteres trat namentlich scharf bei Gattung 3 hervor. HCl u. HNO_3 verhalten sich hierbei ähnlich wie H_2SO_4. Salze, die keine Halogene enthalten, aber schwach sauer reagieren, wie $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $NiSO_4$ ermäßigen den Widerstand von 1,2 u. 3 nur wenig. Stark wirken Haloidsalze, und bei ihnen zeigt sich ein Unterschied zwischen den Haloidsalzen der Metalle mit nur einer Oxydationsstufe und denjenigen, bei denen auch Salze der Oxydulstufe vorhanden sind. Die ersteren wirken ähnlich

wie H_2SO_4; Streifen der Gattung 1 u. 2 werden auch durch konzentrierte Fll. nicht anders beeinflufst, als durch die verdünntesten Lösungen Bei Streifen der Gattung 3 wird mit zunehmender Konzentration das Leitungsvermögen immer stärker erhöht. Die Haloidsalze der zweiten Gruppe, wie $FeCl_3$, $CuCl_2$, $HgCl_2$, erniedrigen in grofsen Konzentrationen das Leitungsvermögen und erhöhen es im geringen. Die Ursache liegt wohl darin, dafs bei grofsen Konzentrationen ein Teil des Silbers in Chlorsilber unter Reduktion der Haloidsalze übergeführt wird, wobei der Widerstand steigt. Bei abnehmender Konzentration nimmt die chemische Wirkung ab, und es überwiegt die Kontaktwirkung. Die Streifen der Gattung 4 werden auch durch Säuren oder Salze nicht leitend.

Feuchtigkeit erhöht den Widerstand sehr stark, nach dem Trocknen geht derselbe wieder auf seinen alten Wert zurück. Der Vf. glaubt, dafs durch die niedergeschlagene Fl. Nebenleitungen gebildet werden, in denen Polarisation den Widerstand vermehrt. Der Sitz der Polarisation dürfte aber, da beim Öffnen und Schliefsen des Stromes keine entgegengesetzt gerichteten Ausschläge des Galvanometers beobachtet wurden, nicht an den beiden Elektroden sein, sondern auf den ganzen Streifen, indem die Silberschicht aus einem Netzwerk leitender Molekülgruppen besteht, zwischen welche sich die kondensierte Feuchtigkeit als Nebenschluſs einschiebt.

Biegung der Streifen erhöht oder erniedrigt den Widerstand, je nachdem sich die Metallschicht auf der konvexen oder konkaven Seite befindet; im ersteren Falle werden die Moleküle des Silbers von einander entfernt, im letzteren einander genähert. Indessen ist die Widerstandsänderung nicht sehr grofs, so dafs das Verhalten der Silberschichten jedenfalls demjenigen der kohärenten Metalle sich mehr anschliefst als demjenigen inkohärenter Pulver. Der Vf. glaubt, dafs in dem gewöhnlichen metallischen Silber die Moleküle aus kleineren Atomgruppen bestehen als in dem kolloidalen Silber, und dafs infolge des Zerfalls von Molekülgruppen das Leitungsvermögen von sehr geringem Werte (sogar von dem Wert Null) bis zu beträchtlicher Höhe steigt. (W. **92**. 353—79. Greifswald 10/10.) BODLÄNDER.

Albert Colson, *Eine begrenzte Reaktion.* Bei der Unters. der Einw. von H_2S auf gewisse in wasserfreiem Bzl. gel. Metallsalze beobachtete Vf., dafs die Rk. nicht vollständig ist, sondern zu einen besonderen Gleichgewichtszustande führt. In diesem Falle ist die Grenze unabhängig von den Zersetzungsprodd. und bis zu einem gewissen Grade auch von der Temperatur, sie scheint einzig und allein durch eine molekulare Verb. bestimmt zu werden. Man l. *Quecksilberchlorid*, $HgCl_2$, in vollständig trocknem Bzl., bringt zum Sd. und leitet trocknen H_2S ein. Es entwickelt sich HCl, und das Bzl. wird sauer. Nach wenigen Stunden erhält man, wenn alle Feuchtigkeit fern gehalten worden ist, die feste gelbe Verb. $HgCl_2.HgS$. Die Temperatur hat wenig Einfluſs, denn in der Kälte ist das Resultat nicht anders, ebenso wenig wirkt die Anwesenheit der HCl hinderlich, wie sich durch besondere Verss. zeigen läfst. Die folgenden Rkk., die Vf. beschreibt, sind von gleicher Art. Man läfst durch eine Lsg. von Jodquecksilber trocknes Ammoniakgas streichen. Es bildet sich ein hellgelber, krystallinischer Nd., $HgJ_2.2NH_3$. Dieselbe Rk. erfolgt, wenn das Jodid mit Ammoniak, beide im trocknen Zustande, zusammentreffen. Bzl.-Lsg. von Hg-Salzen wirken schlecht auf Schwefelsilicium, weil dieses in Bzl. unl. ist. Erhitzt man aber ein Gemisch von Schwefelsilicium und $HgCl_2$, so schm. die M., und es entwickelt sich Chlorsilicium. Auch mit Cyanquecksilber erhält man eine ähnliche Rk., wobei Cyansilicium entsteht. (Cr. **115**. 657—59. [31/10*.].) SACHSSE.

Organische Chemie.

W. Lossen, *Über die Darstellung von Acetylensilber aus Acetylendicarbonsäure.* Fügt man zu einer heifsen Lsg. von acetylendicarbonsaurem Natrium in 20 Teilen W.

allmählich eine heiſse, 10%ige Silbernitratlsg. in berechneter Menge, so erhält man unter stürmischer Kohlensäureentwickelung einen gelben Nd. (mit einem Stich ins Graue) von *Acetylensilber*, $C_2H_2.Ag_2O$, und zerfällt demnach das acetylendicarbonsaure Silber mit gröſster Leichtigkeit nach der Gleichung:

$$C_4O_4Ag_2 + H_2O = C_2H_2.Ag_2O + 2CO_2.$$

Die Ausbeute war quantitativ, und erscheint diese Methode, da die Dibrombernsteinsäure käuflich ist, als die bequemste zur Darst. des Acetylensilbers. (A. **272**. 139—41. 26/10. [5/7.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Godfrey L. Cabot, *Die flammenlose Verbrennung von natürlichem Gas.* Es gelingt nicht, durch Platinasbest das aus einem Bunsenbrenner ausströmende Gemisch aus pennsylvanischem Naturgas und Luft zur Entzündung zu bringen, wiewohl der Platinasbest durch das Gemisch rasch auf helle Rotglut erwärmt wird u. eine stärkere Wärmestrahlung besitzt als die Gasflamme selbst. Die Entzündungstemperatur des Naturgases ist höher als die des Kohlengases, und dies liegt vielleicht an der Abwesenheit von freiem Wasserstoff, Schwefel und aromatischen KW-stoffen in dem Naturgas. (JSI. **11**. 801. 31/10.) BODLÄNDER.

W. Lossen, *Zur Kenntnis der zweifach gebromten Bernsteinsäuren.* Aus Fumarsäure entsteht durch Addition von Brom Dibrombernsteinsäure, durch Oxydation Traubensäure; aus Maleïnsäure durch Bromaddition Isodibrombernsteinsäure, durch Oxydation Mesoweinsäure. Da beide Dibrombernsteinsäuren durch Basen und W. in Weinsäuren übergeführt werden können, so ist hierdurch ein zweiter Weg (indirekte Oxydation) zur Gewinnung von Weinsäuren aus Fumar- und Maleïnsäure gegeben. Nach den Angaben von PASTEUR, JUNGFLEISCH, KEKULÉ, ANSCHÜTZ, R. DEMUTH, V. MEYER sind jedoch die durch indirekte und direkte Oxydation aus gleicher Ausgangssäure erhaltenen Weinsäuren verschieden, wenigstens nicht ausschlieſslich Traubensäure, resp. Mesoweinsäure. Nach BANDROWSKI entsteht bei Einw. von 4 Äq. Ätzkali auf 2 Äq. (1 Mol.) Dibrombernsteinsäure oder Isodibrombernsteinsäure in alkoh. Lsg. Acetylendicarbonsäure. Nach den Verss. des Vfs. bildet sich aus den Dibrombernsteinsäuren (2 Äq.) mittels Base (4 Äq.) unter geeigneten Bedingungen in wss. Lsg. mit gröſster Leichtigkeit Acetylendicarbonsäure:

$$C_4H_2Br_2O_4Na_2 + 2NaOH = C_4O_4Na_2 + 2NaBr.$$

In einer Reihe von Verss. lieſs Vf. auf Dibrombernsteinsäure bei Siedetemperatur Normalnatronlauge, starke Natronlauge, Normalätzkali, Barytwasser und Ätzkalk, ferner bei gewöhnlicher Temperatur verd. Natronlauge (Reaktionsdauer 8 Monate) einwirken und erhielt hierbei stets *Acetylendicarbonsäure*, resp. zunächst deren Salze, das *Natriumsalz*, $C_4O_4Na_2 + 4H_2O$ (Nadeln in blumenkohlartigen Massen aus w. W.). das *saure Kaliumsalz*, C_4O_4HK (Krystalle), das *Bariumsalz*, $C_4O_4Ba + H_2O$ (Krystalle, zwl. in W.), das *Calciumsalz*, C_4O_4Ca (farbloser, leichter Nd.). Sämtliche acetylendicarbonsauren Salze zersetzen sich beim stärkeren Erhitzen unter Erglühen, Verspritzen und Hinterlassung sehr leichter Kohle. Zu bemerken ist noch, daſs sich bei Einw. von starker Natronlauge ein Teil des acetylendicarbonsauren Salzes unter Bildung von Propargylsäure und Kohlensäure weiter zersetzte:

$$2C_4O_4Na_2 + H_2O = 2C_3HO_2Na + Na_2CO_3 + CO_2,$$

und daſs bei Einw. von Kalkmilch eine Nebenrk. unter Bildung von Calciumoxalat, $C_2O_4Ca + H_2O$, eintrat — Die Verss. der Einw. von Normalnatronlauge und von Kalk auf Isodibrombernsteinsäure ergaben, daſs sich letztere durch 4 Äq. Basis ebenfalls, und zwar noch leichter als die Dibrombernsteinsäure unter Bildung von Acetylendicarbonsäure zersetzt. (A. **272**. 127—39. 26/10. [5/7.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ed. Hjelt, *Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Laktonbildung bei zweibasischen γ-Oxysäuren.* Untersucht wurden folgende Säuren, die nach den beigesetzten Zeiten bei 55° zur Hälfte in γ-Laktone übergeführt waren.

Itamalsäure etwa	1900 Minuten
Phenylitamalsäure	475 „
Methylitamalsäure	222 „
Isobutylitamalsäure	110 „
Äthylitamalsäure	100 „
Hexylitamalsäure	82 „
Dimethylitamalsäure	49 „
Isopropylitamalsäure	22 „.

Die Wasserabspaltung geht rascher vor sich als bei den einbasischen Säuren. Soweit ein Vergleich mit Säuren der Bernsteinsäurereihe statthaft ist, geht aus den Zahlen hervor, daſs der Einfluſs der eintretenden Alkyle dort auf die Leitfähigkeit qualitativ und quantitativ anders ist als hier der Einfluſs auf die Wasserabspaltung. (B. **25**. 3173—75. 14/11. [19/10.] Helsingfors. Univ.-Lab.) WAGNER.

L. Claisen, *Über die Kondensation des Acetaldehyds mit Aceton.* Die längst vom Vf. angenommene intermediäre Bildung von Äthylidenaceton, $CH_3.CH:CH.CO.CH_3$, ist bekanntlich dadurch erwiesen, daſs aus der mit HCl gesättigten Mischung beider Körper mit salzsaurem Anilin α-γ-Dimethylchinolin und mit Phenylhydrazin, Phenyldimethylpyrazolin entsteht. Die Schwierigkeit, das Äthylidenaceton zu isolieren, ist jetzt beseitigt, sie beruht offenbar auf der Bildung des gleichen K. besitzenden Paraldehyds. Man erhält nämlich bei Ggw. alkal. Mittel (Alkali, K_2CO_3, CNK etc. das Additionsprodukt $CH_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$, *Hydracetylaceton*, fl., K_{19}. 77—78°, K. 176—177°, D^{15}. 0,978, das durch Kochen mit Eg. in *Äthylidenaceton*, $CH_3.CH:CH.CO.CH_3$, fl., K. 122°, D^{15}. 0,861, das ähnlich wie Crotonaldehyd riecht, übergeht. (B. **25**. 3164—66. 14/11. [25/10.] Aachen. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Aug. Bischler, *Über eine neue Synthese von Pyrazolderivaten.* Diazobenzolsalze erzeugen mit Acetessigester und Malonsäureester bekanntlich nicht Azoverbb., sondern Hydrazone, und zwar aus substituierten Acetessigestern unter Abspaltung des Acetyls. Man kann so Hydrazone von β-Diketonen erzeugen, die sofort W. abspalten und in Pyrazolverbb. übergehen. Aus Phenacylacetessigester, $CH_3.CO.CH(.CH_2.CO.C_6H_5).COOC_2H_5$ und Diazobenzolchlorid entsteht *Diphenylpyrazolcarbonsäure.*

(B. **25**. 3143—46. 14/11. [12/10.] Zürich. Univ.-Lab.) WAGNER.

Edmund O. von Lippmann, *Kleinere Mitteilungen.* I. *Lävulose.* Nach früheren Mitteilungen des Vfs. (B. **14**. 1509) giebt das Lävulan bei Oxydation mit Salpetersäure nur Schleimsäure. Diese mit der sonstigen Natur dieses in nächster Beziehung zur Lävulose stehenden Körpers nicht im Einklang stehende Beobachtung hat Vf. an einer neuen Probe Lävulan geprüft, hat aber dabei keine Schleimsäure, sondern nur andere organische Säuren, namentlich Oxalsäure erhalten. Es entfällt demnach die frühere Angabe, zu der Vf. jedenfalls durch irgend ein Versehen verleitet wurde. II. *Vorkommen von Dulcit.* Eine Probe eines aus Mozambique stammenden Rohrzuckers indischer Herkunft enthielt nur 61,4% Zucker, 2,29% W., 2,08% Asche und 34,23% Organisches. Der Zucker bestand zum groſsen Teile aus Invertzucker, der durch Inversion des Rohrzuckers entstanden sein muſste. Vf. prüfte an dieser Probe, die Behauptung von MAUMENÉ, nach der bei der Inversion des Rohrzuckers auſser

Dextrose und Lävulose noch eine dritte Zuckerart in zwei Modifikationen entstehen soll, fand sie aber nicht bestätigt. Dagegen fand sich in der vergorenen Lsg. *Dulcit*, über dessen Herkunft und Entstehungsweise in diesem Rohrzucker freilich keine Vermutung ausgesprochen werden kann.

III. *Sorbit in Produkten der Zuckerfabrikation.* Nachdem durch verschiedene Arbeiten die nahen Beziehungen der Dextrose und Lävulose zum Sorbit aufgedeckt sind, lag es nahe, diesen Körper in den Produkten der Zuckerfabrikation aufzusuchen. Der Nachweis der Anwesenheit von Sorbit gelang dem Vf. in einem allerdings dazu sehr geeigneten Rohmateriale. IV. *Eine Säure aus Rübenblättern.* Vf. fand eine Säure, deren Identität mit der *Hydrokaffeesäure* sehr wahrscheinlich ist. V. *Vorkommen von Coniferin.* Wie Vf. schon vor mehreren Jahren mitteilte, enthalten die Spargelpflanzen Coniferin. In ganz gleicher Weise wie aus dem Spargel läfst sich auch aus der Schwarzwurzel (Scorzonera hispanica) Coniferin gewinnen. (B. **25**. 3216—21. 14/11.) SACHSSE.

Hugo Erdmann, *Über die Sandmeyer'sche Reaktion und über die Darstellung von Orthochlortoluol.* Die von SANDMEYER zur Darst. von p- und o-Chlortoluol und besonders bei der Amidobenzoësäure empfohlene Modifikation, nicht erst die fertige Diazoverb., sondern schon die Amidoverb. mit der Kupferchlorürlsg. zu versetzen u. der Mischung Natriumnitrit zuzufügen, gab besonders bei dem o-Toluidin geringere Ausbeuten. Nach den Verss. des Vfs. lassen sich quantitative Ausbeuten nur erzielen, wenn man die Base zuerst diazotiert und die erhaltene Diazoverb. bei nicht zu hoher Temperatur in die Cu_2Cl_2-Lsg. einlaufen läfst. — Zwei Nebenreaktionen können die Ausbeute bei der SANDMEYER'schen Rk. herabdrücken, nämlich die Bildung von *Phenolen*. Z. B.:

$$C_6H_5N{=}NCl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HCl,$$

und die Bildung von *Azoverbindungen*, z. B.:

$$2C_6H_5N{=}NCl + Cu_2Cl_2 = C_6H_5N{=}N.C_6H_5 + N_2 + 2CuCl_2.$$

Phenole bilden sich, wenn sich der Diazokörper zersetzt, bevor sich seine Kupferchlorürverb. bilden konnte. Dieses tritt ein: 1. Bei Diazotierung in konz. Lsg., bei ungenügender Kühlung oder ohne fleifsiges Umrühren, 2. bei zu langsamem Zulaufenlassen der Diazoverb. in die sd. Cu_2Cl_2-Lsg. — Azoverbb. entstehen, wenn die Zers. der Diazokupferchlorürverb. unterhalb einer für jede Diazoverb. verschiedenen Temperatur verläuft. Diese Temperaturen sind für das gelbe Diazobenzolkupferchlorür ca. 0°, für das rotbraune o-Diazotoluolkupferchlorür ca. 27°, für das gelbbraune p-Diazotoluolkupferchlorür ca. 30—40°, für das chamoisfarbene 5-Diazo-2-chlorbenzaldehydkupferchlorür 40—50°. — Über diesen Temperaturen verläuft die Zers. normal und glatt:

$$C_6H_5.N{=}NCl = C_6H_5Cl + N_2.$$

Zur glatten Umsetzung des o-Toluidins in o-Chlortoluol ergeben sich folgende Bedingungen: Diazotieren in sehr verd., stark gekühlter Lsg. und Umsetzung mit Kupferchlorür bei niederer Temperatur. — Vf. verfährt hierbei, wie folgt: Man bereitet eine Cu_2Cl_2-Lsg. aus kryst. Kupferchlorid (440 g), Kupferdrehspänen (210 g), roher Salzsäure (1840 ccm) und W. (370 ccm) durch Erhitzen, bis die Fl. ganz hell geworden ist. In ein gekühltes Gemisch von o-Toluidin (1 kg) und W. (1 l) werden 1100 ccm rohe Salzsäure eingerührt, die nicht mehr zu warme Lsg. in 6 l W. gegossen und hierauf noch $1^1/_2$ l rohe Salzsäure und 7 kg fein zerschlagenes Eis hinzugegeben. In dickem Strahle und unter gutem Umrühren läfst man nun zu letzterer Fl. (Temperatur 0° oder darunter; überschüssiges Eis) 640 g Natriumnitrit (98—99%ig), in 5 l W. gelöst, fliefsen, wobei die Temperatur stets unter +10° bleiben mufs. Färbt die Diazolsg. Jodkaliumstärkepapier noch nicht deutlich blau, so ist noch

Nitritlsg. hinzuzugeben. Man läſst nun die Diazolsg. in ziemlich starkem Strom zur erkalteten mit 1 kg Eis versetzten Cu_2Cl_2-Lsg. unter gutem Umrühren laufen, wobei zunächst eine rotbraune Kupferdiazoverb. entsteht, welche bei 27° unter kräftiger Stickstoffentwicklung sich zersetzt und ein schweres, bräunliches Öl abscheidet. Letzteres am nächsten Tag durch Abhebern der wss. Fl. isoliert, ergab nach dem Abblasen mit Wasserdampf 920 g rohes o-Chlortoluol, welches sich nach dem Reinigen mit Natronlauge, Ätzkali und Fraktionieren auf 820 g wasserhelles o-Chlortoluol (K. 156—160°), d. h. gleich einer Ausbeute von 70% der Thorie, reduzierte. — BEHREND u. NISSEN hatten eine Ausbeute von 29% erhalten. (A. **272**. 141—47. 26/10.) WACHTER.

Pietro Gucci, *Spaltung der Phtalide durch kaustische Alkalien.* In einer gemeinsamen Arbeit erhielten Vf. und CANNIZZARO (**92**. II. 869) eine einbasische Säure. $C_{11}H_{10}O_4$, die nach ihren Eigenschaften und Zerss. als *Dimethylphtalidcarbonsäure*. $C_6H_3(COOH)<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\-CO-\end{matrix}>O$, angesehen werden muſste. Um zu sehen, ob die mit Alkoholradikalen substituierten Phtalide sich wirklich in der Weise verhalten, wie nach dem Verhalten der Säure zu vermuten war, wurde Dimethylphtalid nach der Methode von WISLICENUS (B. **17**. 2178) dargestellt und mit Ätznatron destilliert. Das *Dimethylphtalid* spaltet sich dabei in Aceton und in Benzoësäure, und diese Spaltung bestätigt die vom Vf. u. CANNIZZARO der Säure $C_{11}H_{10}O_4$ gegebene Formel. KOTHE hat durch Einw. von konz. Kali auf Dimethylphtalid bei Wasserbadtemperatur die *o-Oxyisopropylbenzoësäure* erhalten:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\-CO-\end{matrix}>O + KHO = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH):(CH_3)_2\\COOK\end{matrix}.$$

Die Oxyisopropylbenzoësäure spaltet sich weiter in Aceton und Benzoësäure nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(OH):(CH_3)_2\\COOK\end{matrix} = CH_3.CO.CH_3 + C_6H_5.COOK.$$

Destilliert man das einfache Phtalid mit Ätznatron, so erhält man kein Formaldehyd und keine Benzoësäure, wie geschehen müſste, wenn die Spaltung wie bei dem Dimethylphtalid eintrete, sondern es entsteht Phtalsäure in theoretischer Menge, und Wasserstoff. Die primäre Alkoholgruppe, die in ersten Phase der Rk. entsteht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O + NaHO = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.OH\\COONa\end{matrix},$$

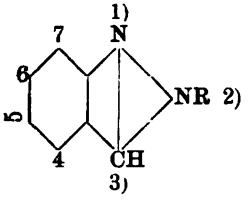
wird also schlieſslich zur Carboxylgruppe. (RAL. [5.] **1**. II. 230—33. [18/9.*].) SACHSSE.

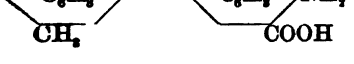
Hugo Erdmann, *Über Darstellung und Nitrierung des o-Chlorbenzaldehyds.* Zur Gewinnung der halogensubstituierten Benzaldehyde führt man am besten zunächst die halogensubstituierten Toluole in Benzalchloride über und verseift dann diese mittels schwach rauchender Schwefelsäure. Soll bei der Chlorierung nicht die Hauptmenge des eingeleiteten Chlors unverändert den Apparat durchströmen, so muſs das Gas absolut trocken sein und in sehr feiner Verteilung zur Wirkung kommen; auſserdem ist helles Tageslicht und ein Chlorüberträger nötig. — Zur Darst. des o-Chlorbenzalchlorids wird ein kräftiger, trockener Chlorstrom durch einen mit 750 g trockenem o-Chlortoluol, 23 g PCl_5 beschickten auf 150—180° erhitzten Kolben in einen hellen Raum so geleitet, daſs der Chlorstrom durch eine mit vielen Löchern versehene Glaskugel in die Fl. eintritt. Bei einer Gewichtszunahme von 380—400 g wird das Prod. fraktioniert (K. 226—236°). Zur Verseifung des gebildeten α-Chlorbenzalchlorids werden 1100 g desselben mit einer Mischung von 2200 g engl. Schwefelsäure und 2200 g rauchender Schwefelsäure (10% an SO_3) bei gewöhnlicher Temperatur ca. 6 Stunden unter tüchtigem Umrühren (Turbinenbetrieb) behandelt, wobei sich unter Abspaltung von HCl die Temperatur erniedrigt. Man läſst (nach dem Absitzen über Nacht) die

Aldehydlsg. auf Eis laufen, trennt den ölig abgeschiedenen Aldehyd von der wss. Schicht, wäscht mit Soda und W., trocknet mit $CaCl_2$ und fraktioniert. Durch Überführung des Vor- und Nachlaufs in die Disulfitverb. lassen sich noch weitere Mengen von o-Chlorbenzaldehyd gewinnen. — 70 g o-Chlorbenzaldehyd in 160 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und auf +10° abgekühlt, liefern beim Zutropfen (Umrühren) einer Mischung von 44 g gelber rauchender Salpetersäure und 80 ccm H_2SO_4 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd, $C_6H_3(CHO)^1Cl^2(NO_2)^5$ (F. 80°, Nadeln, resp. weifse Täfelchen aus 2 Teilen Chlf. und 1 Teil Lg.; Blättchen aus verd. A., ll. in Chlf., wl. in CS_2). Das Oxim desselben schm. bei 147—148°. Die Konstitution desselben wurde durch Überführung in den 2-5-Dichlorbenzaldehyd mittels Reduktion und Ersatz der Amidogruppe durch Chlor nach der SANDMEYER'schen Methode bewiesen. — Diese Synthese des 2-5-Dichlorbenzaldehyds bestätigt auch die vom Vf. und SCHWECHTEN (**90**. II. 1002) konstatierte Thatsache, dafs der bei der Nitrierung o-Nitroaldehyd liefernde Dichloraldehyd eine Orthostellung bereits besetzt enthält. (A. **272**. 148—56. 26/10.)
WACHTER.

Curt Philipp, *Über Kondensationsprodukte von Amidophenolen und Amidophenoläthern mit Aldehyden u. Ketonen.* Durch Reduktion von p-Diazophenolchlorid mit $SnCl_2$ erhielt Vf. eine Verb., die er für p-Oxyphenylhydrazin hielt u. mit Benzaldehyd kondensierte. Hierbei entstand aber Benzyliden-p-amidophenol, weshalb er zunächst die Einw. von p-Amidophenol auf Aldehyde untersuchte. Beschrieben wurde das mit Hilfe von Natriumacetat in h. wss. Lsg. gewonnene *Benzyliden-p-amidophenol*, $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.OH$, rhombische Tafeln u. Prismen, aus A., F. 181°, dessen HCl-Additionsprod., $C_{13}H_{12}NOCl$, gelbe Nadeln, und die mit Jodalkyl, KHO etc. gewonnenen Äther: *Benzyliden-p-amidophenolmethyläther*, $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.CH_3$, Blättchen aus A., F. 62°, u. *Benzyliden-p-amidophenoläthyläther*, $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5$, Blättchen aus A., F. 76°. Diese Äther entstehen auch aus dem Aldehyd und den Phenoläthern. (B. **25**. 3247—49. [4/11.] Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.)
WAGNER.

C. Paal und **E. Fritzweiler**, *Über das 2-(n)-p-Tolylindazol.* Im Anschlufs an **92**. I. 83, wo PAAL über die Bildung von Indazolderivaten bei der Reduktion von o-nitrobenzylierten aromatischen Aminen berichtete, und deren fast quantitative Oxydation zu o-Azocarbonsäuren geben Vff. weitere Mitteilungen, besonders über die Reduktion der Azocarbonsäuren. Es entstehen je nach den Bedingungen — saure Lsg. oder nicht — Benzidinderivate oder Hydrazosäuren. Bei p-substituierten Verbb. ist Benzidinbildung auch in saurer Lösung unmöglich. Vff. stellten deshalb aus o-Nitrobenzyl-p-toluidin das *2-(n)-p-Tolylindazol* $C_{14}H_{12}N_2$, Spiefse aus A., F. 105°, dar, daraus *p-Toluol-o-azocarbonsäure*, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.COOH$, rote Nadeln aus verd. A., F. 115°. Reduziert man diese mit Ammoniak und Zn-Staub, so entsteht *p-Tolylhydrazo-o-benzoësäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.COOH$, gelbliche Blätter aus verd. A., F. 144°, reduziert man aber mit Sn und HCl, so wird eine isomere Säure gebildet, Nadeln aus Essigäther, F. 198°. Ob sie ein Diphenylinabkömmling ist, oder ob eine Umlagerung zu einem Derivate des o-Diamidodiphenylamins stattfindet, bleibt aufzuklären. (B. **25**. 3167—72. 14/11. [26/10.] Erlangen. Univ.-Lab.)
WAGNER.





Otto N. Witt, E. Nölting und **E. Grandmougin**, *Über Abkömmlinge des Indazols.* Anschliefsend an ihre Mitt. (**91**. I. 261. 541) über aus Nitro-o-diazotoluol-

chlorid durch Erhitzen erhaltene Indazolverbb. berichten Vff. über folgende Verbb. Durch Reduktion von Acetylnitroindazol, $C_7H_4N_2COCH_3.NO_2$, kann kernsubstituiertes Acetylamidoindazol nicht gewonnen werden, stets tritt Verseifung zu Amidoindazol ein. Auch durch dessen Acetytilierung entsteht nur in der Amidogruppe substituiertes *Monacetylamidoindazol*, $C_7H_5N_2.NH(COCH_3)$, Nadeln aus verd. A., F. 248°, und *Diacetylamidoindazol*, $C_7H_4N_2(CH_3.CO)_2.NH(COCH_3)$, Nadeln aus verd. A., F. 184—185°. Zur Darst. des früher beschriebenen *Oxyindazols* wird konz. Lg. vorgeschrieben, F. 215—216°. Aufser Nitro-o-toluidin, F. 107°, wurde noch kein zur Indazolbildung in gleicher Weise befähigtes Amin aufgefunden. Wie HEUSLER durch Acetanhydrid (**92**. I. 297) erhielten Vff. Indazole aus Diazoamidoverbb. mit Eg., sie stellten aus der Diazoamidoverb. des Nitrotoluidins, F. 107°, mit Eg. anscheinend glatt Nitroindazol und Nitrotoluidin dar. (B. **25**. 3149—56. 14/11. [14/10.] Berlin u. Mühlhausen i. E.) WAGNER.

C. Gräbe, *Über einen roten Kohlenwasserstoff, Dibiphenylenäthen.* DE LA HARPE und VAN DORP haben einen roten KW-stoff beschrieben, für den sie die Formel $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$ annehmen. Er entsteht durch Überleiten von Fluoren über erhitztes PbO. In des Vfs. Laboratorium hat **Muntz** ihn auch aus Fluoren durch Br bei 240—300°, durch Einleiten von Cl bei 280—290°, oder durch Erhitzen mit S erhalten. Die Verb. nimmt leicht zwei Atome Br oder Cl auf, giebt bei der Oxydation als Hauptprod. Diphenylenketon und beim Glühen mit Zn-Staub viel Fluoren. Vf. giebt an, dafs zur Darst. zweckmäfsig Fluoren mit PbO im Ölbade bis zum K. des Fluorens, dann noch kurze Zeit bis 350° erhitzt wird. Je reiner der KW-stoff, desto schöner tritt die Farbe vor. Bromadditionsprod., sowie das Reduktionsprod. $C_{26}H_{18}$ sind farblos, für die Färbung scheint also die Gruppe >C:C< wesentlich. (B. **25**. 3146—49. 14/11. [12/10.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Haller, *Beitrag zum Studium der Camphole und Campher.* In dieser seine früheren Arbeiten (**87**. 190. 1196; **89**. I. 381. 473; **89**. II. 256. 326. 327. 367. 413; **90**. I. 801; **91**. I. 506; **91**. II. 179. 348. 349. 350) zusammenfassenden Abhandlung des Vfs. finden wir zunächst eine Identifizierung der bekannten Camphole. Dieselben wurden zur Reinigung sublimiert und aus PAe. umkrystallisiert, zur weiteren Vergleichung dann in Campher, Monobromcampher u. Camphersäure übergeführt. Von allen Verbb. wurden F. u. $[\alpha]_D$ bestimmt, letzteres in Lsgg., welche 1 Mol. Substanz im Liter enthielten, und bei Camphersäure nur in frisch bereiteten Lsgg. Für gewöhnliches *Borneol* fand Vf. so:

Borneol	F. 208,4°	$[\alpha]_D = +37{,}33$
Campher daraus	F. 177,8°	$[\alpha]_D = +42{,}32$
Monobromcampher	F. 76,3°	$[\alpha]_D = +127{,}50$
Camphersäure	F. 186,5°	$[\alpha]_D = +46{,}00$.

Damit identisch erwies sich das *Valerianeencamphol.* Das linksdrehende Camphol fand sich im *N'gai-camphol*, im sogen. *Bang-phiên*, die beide wahrscheinlich der Blumea balsamifera entstammen, und im *Krappcampher. Der Bernsteincampher*, resp. die bei der Destillation des Bernsteins mit Kalilauge entstehenden Camphole, sind ein Gemisch von wenig Rechtscamphol und der inaktiven Mischung von Rechts und Linkscamphol, d. h. von racemischem Camphol. Das Camphol hat F. 208,6°, $[\alpha]_D = +4{,}32°$, der daraus gewonnene Campher, F. 177,3° und $[\alpha]_D$ 6,57°. Monobromcampher entstand in zwei Modifikationen, eine vom F. 75° und rechtsdrehend, die andere vom F. 52,7° u. inaktiv. Die entsprechende Camphersäure war gleichfalls inaktiv. Aus dem *Rosmarincampher* kann am besten durch Erhitzen mit 60% Bernsteinsäure auf 140° während 48 Stunden, Extrahieren der Schmelze mit

Äther und Ausschütteln der Ätherlsg. mit Soda und Fällen mit Säure das Camphol isoliert werden. (Dasselbe bildet mit der Bernsteinsäure saure Äther, die in Sodalsg. ll. sind.) Auch dies Camphol besteht aus Rechts- und Linksborneol. Der im Rohprod. vorkommende Campher ist gleichfalls ein Gemisch der optisch entgegengesetzten Verbb. Genau untersuchte Vf. *die bei Hydrierung des Camphers entstehenden Camphole*, welche erhalten wurden durch 24-stündiges Erhitzen von 5 g Campher mit einer Lsg. von 0,75 g Natrium in 30 g A. auf 200—220°. Die entstandenen Camphole haben stets ein geringeres oder entgegengesetztes Drehungsvermögen als reines Rechtsborneol, liefern aber bei der Oxydation wieder den reinen rechtsdrehenden Campher, von dem man ausgegangen ist. Sie bestehen aus einer Mischung von Rechtsborneol mit dem unbeständigen Raumisomeren des Linksborneols. Das Umgekehrte findet statt, wenn man von Linkscampher ausgeht. Es existieren danach folgende Camphole:

I. Camphole α (beständige Camphole MONTGOLFIER's):

Rechts $\overset{+}{\alpha}$ | $[\alpha]_D = \pm$ 37—38°, geben durch Oxydation Campher
Links $\overset{-}{\alpha}$ | $[\alpha]_D \pm$ 42° vom selben Vorzeichen.

II. Camphole β oder Isocamphole (Stereoisomere von α = unbeständige Camphole MONTGOLFIER's):

Rechts $\overset{+}{\beta}$ | $[\alpha]_D$ in absol. A. $\pm$ 34°, geben durch Oxydation Campher
Links $\overset{-}{\beta}$ | $[\alpha]_D \mp$ 42°, vom entgegengesetzten Vorzeichen.

III. Inaktive Camphole, Gemische aus:

$\overset{+}{\alpha}$ und $\overset{-}{\alpha}$ | Diese racemische Formen geben
$\overset{+}{\beta}$ und $\overset{-}{\beta}$ | inaktiven Campher.

$\overset{+}{\alpha}$ und $\overset{-}{\beta}$ Giebt Rechtscampher.

$\overset{-}{\alpha}$ und $\overset{+}{\beta}$ Giebt Linkscampher.

Die Isolierung des $\overset{+}{\alpha}$-Camphols aus dem bei der Reduktion von Campher entstehenden Gemisch geschieht am besten durch Behandlung mit Eg. bei 200° und fraktioniertes Krystallisieren der durch Dest. von gleichzeitig gebildetem Camphen getrennten Acetate. *Linksisocamphol* ist am besten rein zu erhalten nach dem Verf. von BAUBIGNY (Ann. [4.] **19**. 221), welcher eine Lösung von Campher in Toluol mit Na behandelt und nach beendeter Auflösung desselben mit CO_2 sättigt. Man sammelt vom Borneol nur, was sich zuletzt nach 10-tägigem Stehen absetzt, wäscht es und sublimiert mit Kalk. Krystallisiert aus PAe. in farrenähnlichen Blättern vom F. 212°. Ist viel flüchtiger, als gewöhnlicher Campher und in den entsprechenden Lösungsmitteln leichter l. Sein $\alpha[_D]$ wechselt je nach dem Lösungsmittel. In absol. A. ist es 33—34°, in Lg. etwa 22°, in Bzl. 19°. Für die Linkscamphole α ist das $\alpha[_D]$ nur in methylalkoholischer Lsg. abnorm klein. Das *inaktive Camphol* $\overset{+-}{\alpha\alpha}$ ist im Bernsteincampher enthalten (s. o.). Der davon abgeleitete Bromcampher hat F. 51,1°, die Camphersäure 205,2°. Das *inaktive Camphol* $\overset{+-}{\alpha\beta}$, welches sich ja bei der Hydrierung von gewöhnlichem Campher bildet, kann rein erhalten werden nach dem Verf. von BAUBIGNY, wenn man auf 100 g Campher und 250 g Toluol nur 5 g Natrium nimmt, dann wie oben behandelt, aber alles gebildete Borneol zusammen verarbeitet. Der *inaktive* $\overset{-+}{\alpha\beta}$*-Campher* kann auf analoge Weise aus dem Valerianeen-

campher erhalten werden. Über die übrigen Camphole ($\overset{+}{\beta}$ und $\overset{+}{\beta}\overset{-}{\beta}$) stellt Vf. weitere Unterss. in Aussicht. (Ann. [6.] **27**. 392—432.) MUHLERT.

H. Hosaeus, *Einwirkung von β-Naphtol auf Formaldehyd.* Im allgemeinen erhält man beim Erhitzen von Phenolen mit verd. Formaldehydlsg. harzige Prodd., anders beim β-Naphtol. Kocht man dessen Eisessiglsg. mit dem gleichen Volum der käuflichen 40%ig. Formaldehydlsg., so fällt aus: *Methylendi-β-naphtol*, $C_{21}H_{16}O_2$, mkr. Nadeln, F. 188° u. Zers., dessen Diacetat, $C_{25}H_{20}O_4$, bei 214° schm. Nadeln bildet. Entsprechend entsteht aus β-Oxynaphtoësäure, F. 216°, die *Methylendioxy-β-naphtoësäure*, $C_{23}H_{16}O_6$, gelbe Nadeln. (B. **25**. 3213—15. 14/11. [28/10.] Göttingen. Agrikulturchem. Lab.) WAGNER.

C. Liebermann, *Bemerkungen zu Hesse's Abhandlung: „Zur Kenntnis der Cocablätter"*. Vf. macht O. HESSE's neuester Darlegung (**92**. II. 616) wie schon früher (**89**. I. 540) den Vorwurf, dafs sie vielfach vom Vf. zuerst festgestellte Thatsachen verschweigt. Die richtige Formel der *Truxilline*, welche HESSE als *Cocamine* zuerst auffand, wurde vom Vf. als $C_{19}H_{23}NO_4$ zuerst bewiesen. Diese ist jetzt zu $C_{38}H_{46}N_2O_8$ zu verdoppeln, da den bei der Spaltung auftretenden Truxillsäuren die Molekularformel $C_{18}H_{16}O_4$ zukommt. Es wird ferner HESSE das Recht bestritten, die schon vom Vf. als „Truxillsäuren" beschriebenen Verbb. als „Cocasäuren" neu zu beschreiben. (A. **272**. 238—42. 26/10. [20/9.].) WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

O. Löw, *Über die Selbstgärung der Hefe.* Der aus Hefe extrahierte Hefeschleim ist die Ursache der Selbstgärung, denn derselbe geht beim Erwärmen mit Säuren in einen Zucker über, weshalb es wohl möglich ist, dafs auch die Hefe selbst mit einem der Diastase ähnlichen Fermente dasselbe bewerkstelligen kann und dieses gleichsam als Nahrungsmittel aufgespeicherte Kohlehydrat nach der Umwandlung zur Vergärung bringt. Digeriert man, wie SALKOWSKI (**91**. I. 223) nachgewiesen hat, die Hefe bei 37—39° mit Chloroformwasser, so scheidet sie viel Zucker ab, der aber nicht vergärt, weil die Hefe durch Chlf. abgetötet wird, während das diastatische Ferment in der Zelle nicht alteriert wird. Dieser Zucker dreht die Polarisationsebene nach links und ist Lävulose.

(Wie H. WILL bemerkt, ist es wahrscheinlich, dafs sich die Selbstgärung wesentlich auf Kosten des von ERRERA in der Hefe entdeckten, als Reservestoff aufgespeicherten Glykogens vollzieht. Mkr. Beobachtungen ergaben, dafs bei der Selbstgärung der Hefe sowohl bei dem sehr raschen Verlauf derselben, wenn sich die Hefe im dickbreiigen Zustande befindet, als auch bei der sehr langsamen Gärung. Selbstgärung, wenn die Hefe unter W. aufbewahrt wird, das Glykogen anfangs rascher, dann aber langsamer abnimmt. Übrigens habe schon ERRERA darauf hingewiesen, dafs der Hefeschleim von Löw nach seinen Eigenschaften wahrscheinlich ein Gemenge einer gummiartigen Substanz mit Glykogen ist.) (Zymotechn CBl. **1**. 1: VNa. **7**. 168.) PROSKAUER.

C. Fränkel, *Nachweis der Cholerabakterien im Flufswasser.* Die entscheidende Bedeutung, die dem W. bei der Verbreitung der Cholera zukommt, ist kaum jemals zuvor so klar zu Tage getreten, wie bei der diesjährigen Epidemie. Ganz abgesehen von den Hamburger Verhältnissen ist in ganz Deutschland nahezu kein einziger Fall bekannt geworden, bei dem sich nicht ganz unmittelbare Beziehungen zum W., insbesondere zu den vielbefahrenen Flufsläufen hätten nachweisen lassen, und nament-

lich sind die eigentlichen Wasserbewohner, die Schiffsbevölkerung, in auffälligstem Maſse von der Krankheit bevorzugt worden.

Die Kundigen wird es nicht überraschen, wenn man in den verseucht erklärten Fluſsläufen die Cholerabacillen nicht hat auffinden können. Bei der auſserordentlich geringen Menge von W., die man notgedrungen bei der bakteriol. Unterss. anwenden muſs, und namentlich angesichts der stets im Oberflächenwasser sehr zahlreich vorhandenen saprophytischen Mikroorganismen aller Art muſs es als ein Glückszufall ersten Ranges bezeichnet werden, wenn es trotzdem einmal gelingt, der Cholerabakterien habhaft zu werden. Bisher ist nur KOCH im Tank von Saheb-Bagan (bei Calcutta) und dann Pasquale in zwei Schöpfbrunnen bei Massana der Nachweis von Cholerabacillen geglückt. Vf. gelang es ebenfalls durch Zufall, im W. des Zollhafens von Duisburg Cholerabacillen aufzufinden, nachdem daselbst das Auftreten von Cholera konstatiert war. Das Abimpfen der verdächtigen Kolonien von den mit dem W. hergestellten Gelatineplatten war schwierig, weil dieselben mit sehr vielen Kolonien anderer Saprophyten bedeckt waren. Eine verdächtige Kolonie von der Platte in einen Tropfen Bouillon überimpft und im Brütschrank aufgestellt, zeigte bei der mkr. Besichtigung die Saprophyten des W. als unbewegliche Bakterien auf die Mitte des hängenden Tropfens beschränkt, und in den Randpartien fanden sich nun groſse Mengen ganz zweifelloser Cholerabakterien. Von diesen Randteilen konnten dieselben dann als Reinkultur gezüchtet werden. Durch weitere Beobachtungen glaubt Vf. konstatiert zu haben, daſs das Wachsen der Cholerakeime an der Oberfläche der Bouillon und die Indolreaktion von den Bakterien erst allmählich während ihres Aufenthaltes auf unseren künstlichen Nährböden erworben werden; diese beiden Eigenschaften können als der Ausdruck dafür aufgefaſst werden, daſs die Mikroorganismen sich in ihrem Charakter mehr dem der reduzierenden Fäulnisbakterien anzunähern beginnen.

Der Zollhafen in Duisburg ist ein mitten in die Stadt hineinreichender Teil der dortigen Hafenanlagen, die eine Verb. zwischen Ruhr und Rhein darstellen. Er enthält meist stagnierendes W. Die Cholerabacillen waren durch die Ausleerungen eines an Cholera erkrankten Schiffers in das W. gelangt. Der Cholerastuhl war schon am 24/9. in das W. entleert worden, am 27/9. ist das W. entnommen, und am 29/9. sind die Kommabacillen noch lebend darin aufgefunden worden. Die Lebensfähigkeit der Cholerabacillen ist auch in einem bereits in Fäulnis übergegangenen Choleradarm eine groſse. Ein am 24/9. an Cholera verstorbener Schiffer, der sofort beerdigt worden war, wurde zwei Tage darauf, also am 26/9., exhumiert, am 27/9. obduciert, Vf. untersuchte den Darminhalt und konnte darin noch lebende Cholerakeime auffinden. (DMW. 1892. Nr. 41. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Martin Kirchner, *Bakteriologische Untersuchungen bei Cholera nostras und Cholera asiatica.* Vf. bezeichnet ebenfalls das Plattenverfahren als das sicherste bei der Choleradiagnose; das SCHOTTELIUS'sche Verf., die Stuhlprobe mit Bouillon reichlich zu versetzen und 24 Stunden im Brütschrank stehen zu lassen, führte zu den charakteristischen Oberflächenhäuten. Auch die Indolreaktion sollte hierfür stets mit angewandt werden.

Aus dem Darminhalte von an Cholera nostras Erkrankten isolierte Vf. neben anderen Bakterien einen groſsen Kettencoccus und eine sehr lange und zierliche Spirille. Diese war bei einem Falle sehr reichlich u. stellenweise zu Bündeln geballt vorhanden; daneben wird der Bac. coli com. sehr oft angetroffen. Bei den sämtlichen 16 Kranken mit Cholera nostras wurde der von FINKLER und PRIOR gefundene Vibrio ausnahmslos vermiſst, dagegen neben anderen Saprophyten der Bac. coli com. regelmäſsig gefunden. Die von PETER (Sem. 1892. Nr. 27) geäuſserte Ansicht, nach der die in Paris herrschende Cholera nicht durch Einschleppung von Choleravibrionen entstanden sein soll, sondern unter dem Einflusse der socialen Misere ausgebrochen sei, ist völlig zu verwerfen.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Die Schutzimpfungen gegen Cholera erscheinen dem Vf. noch aussichtslos. Man muſs die Bacillen dort angreifen, wo sie sich befinden, nämlich im Darme selbst. Vf. empfiehlt zu diesem Zwecke Eingieſsungen von Chloroformwasser in den Darm, da dieses ein starkes Desinfiziens für die Cholerabacillen ist. Bei Darmkatarrhen hat Vf. mit diesem Mittel gute Erfahrungen gemacht. Auch Lsgg. von H_2O_2 dürften zur Anwendung empfohlen werden. Eine 1,5%ige Lsg. von H_2O_2 sterilisiert Bouillonkulturen von Cholerabacillen sofort. (Bkl. 1892. Nr. 43. Hannover. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

C. van Wisselingh, *Interferenz-Erscheinungen bei den Samen von Hyoscyamus niger.* Schon mit bloſsem Auge, besser noch bei 100facher Vergröſserung sieht man zwischen den vorspringenden Kanten, welche sich an den Seitenwänden der Samen von Hyoscyamus niger befinden, in allen Farben spielende Stellen. Die Erscheinung hat ihren Grund in dem eigentümlichen Bau der Oberhaut. Dieselbe besteht aus sehr groſsen, 0,15—0,3 mm langen Zellen, deren Seiten- und Innenwände stark verdickt sind, und in welchen fettähnliche Substanzen eingebettet sind. Die innerste Schicht dieser Zellwände widersteht sowohl der Chromsäure als auch der Kalilauge, scheint also cuticularisiert oder verkorkt zu sein. Die äuſsere Wand der Oberhautzellen ist sehr dünn und besteht aus drei Schichten, einer äuſseren und inneren Cuticularschicht, in der Mitte eine Celluloseschicht. Diese Auſsenhaut ist Sitz der Interferenzerscheinungen. (NedPh. **4**. 294—97.) MUHLERT.

A. Ch. Girard, *Die Düngemittel.* (Forts. zu **92**. II. 879.) Das Material für die neuerdings so ausgedehnte Fabrikation von *Mineralphosphaten* findet sich in Frankreich meist in der Kreideformation in Form von braunen Körnern, welche durch geeignete Mahl- und Schlämmverfahren von dem übrigen Gestein getrennt werden. Ein 60—65%iges Prod. wird durch Behandlung mit SO_2 erhalten, welche zuerst nur das $CaCO_3$ auflöst; wird nach Entfernung der entstandenen Bisulfitlsg. weiter mit SO_2 behandelt, so geht auch der phosphorsaure Kalk in Lsg., wird durch Erhitzen derselben wieder ausgefällt und stellt nun ein Prod. dar mit 30—35% citratl. P_2O_5. Die *Superphosphat-Fabrikation* wird häufig im Anschluſs an die Schwefelsäure-Fabrikation betrieben, seltener umgekehrt. Ein eigentümliches Verf., um Superphosphate mit 30—35% l. P_2O_5 zu erhalten, besteht darin, die natürlichen Phosphate mit Phosphorsäure statt mit Schwefelsäure aufzuschlieſsen. Als *Kalidünger* taucht neuerdings die Hochofenflugasche auf mit 15—20% Kali. *Gips* hat für Futterleguminosen groſse Verbreitung gefunden, *Eisenvitriol* gegen Bleichsucht der Pflanzen und gegen Moos. Zur *Magnesia*gewinnung wird Meerwasser in groſsartigem Maſsstabe von Gebrüder SCHLOESING mit Kalkmilch gefällt, auf ungeheuren Sandfiltern filtriert und gleichzeitig trocknen gelassen. (Msc. [4.] **6**. II. 797—814. Nov.) MUHLERT.

Gustav Gundlach, *Die Beschaffenheit des Kendlmühlfilz, ein Beitrag zur Kenntnis der Moore Oberbayerns.* Die Arbeit zerfällt in folgende einzelne Kapitel: I. *Beschreibung der äuſseren Verhältnisse des Kendlmühlfilz* nebst Angaben über die Ausführung der örtlichen Unters. Der Kendlmühlfilz bildet einen Teil der Chiemseemoore. Der Name ist eine in Bayern übliche Bezeichnung der Hochmoore zum Unterschiede von den Mösern, wie eben dort Wiesenmoore genannt werden. II. *Ausführung der chemischen Analyse* mit Angabe der Methoden. III. *Gehalt der untersuchten Proben an wichtigeren Bestandteilen.* Die Entnahme der Proben erfolgte an zwölf verschiedenen Stellen, und zwar bei jeder an der Oberfläche, in 1 m und in

1,5 m Tiefe. Die Analyse erstreckte sich auf den Gehalt an organischer Substanz, Stickstoff und Aschenbestandteile.

IV. *Die Lagerung der Pflanzennährstoffe im Moore und ihre Beziehung zur Vegetation.* Bei der Anschauung, dafs die späteren Pflanzengenerationen im Moore stets auf Kosten der früheren abgestorbenen gelebt haben, müssen die oberen Schichten immer die an assimilierbaren Stoffen reichsten sein. Andererseits kommt der auswaschende Einfluſs der Atmosphärilien in Betracht, durch welchen eine Verschiebung der Verhältnisse bewirkt wird, indem die einen Stoffe demselben mehr als die anderen unterliegen. Wie die Analysen zeigen, ist auch thatsächlich im Kendlmühlfilz die pflanzentragende Schicht überall die an Nährstoffen bei weitem reichste. Auch für die unteren Schichten des Kendlmühlfilz ist eine gewisse Regelmäfsigkeit in der Lagerung, die sich im allgemeinen in einer Abnahme nach der Tiefe äufsert, nicht zu verkennen. An dieser Abnahme beteiligen sich der Stickstoff und der als Rohasche bezeichnete Gesamtaschenrückstand. Von den Bestandteilen der Rohasche nahmen Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde, l. Kieselsäure und auch die Gesamtmenge der ll. Mineralstoffe nach unten bedeutend ab. Am deutlichsten tritt die Gesetzmäfsigkeit beim Stickstoff und bei Phosphorsäure hervor. Übrigens findet jedes üppigere Wachstum im Moore seine Deutung durch die chemische Analyse, es stehen also Vegetation und bodenkonstituierende Stoffe im engsten Zusammenhange. Läfst sich für diese Beziehung eine gewisse Gesetzmäfsigkeit nachweisen, so wäre dadurch ein einfaches Mittel zur Taxierung des Nährstoffgehaltes nach der Vegetation gegeben.

V. *Der absolute Gehalt gleicher Volume der frischen Moorstoffsubstanz an einzelnen Bestandteilen.* Bei der aufserordentlichen Verschiedenheit der Moorböden in bezug auf Zersetzungsgrad und Dichtigkeit sind die prozentischen Zahlen der Analyse allein nicht ausreichend zur richtigen Erkenntnis der Lagerungsverhältnisse und vor allem zur Beurteilung der Kulturwürdigkeit durch Vergleich mit anderen Moorböden gleicher Zus. Aus diesem Grunde wurde mit Übergehung der Proben aus 1,5 m Tiefe, welche für die Kultur kaum noch in Betracht kommen, für die übrigen Proben eine Umrechnung des Prozentgehaltes auf absoluten Gehalt gleicher Volume (1 cbm) vorgenommen. Wie sich hierdurch ergiebt, äufsert sich die Beziehung zwischen Moorvegetation und Pflanzennährstoffen in ähnlicher Weise wie in den prozentischen Zahlen.

VI. *Vergleich des Kendlmühlfilz mit den norddeutschen Hochmooren.* Hierzu werden nur die pflanzentragenden Schichten herangezogen, und zwar für das Kendlmühlfilz der mittlere Gehalt der Hochmoorproben, für die norddeutschen Moore die für das jungfräuliche Hochmoor angegebenen Durchschnittszahlen. Ein Blick auf die Zahlen läfst erkennen, dafs sowohl im prozentischen, also auch im absoluten Gehalte erhebliche Unterschiede vorhanden sind. Der N-Gehalt ist im Kendlmühlfilz bedeutend höher als in den norddeutschen Hochmooren. An Rohasche ist in den letzteren ungefähr die doppelte Menge vorhanden, und zwar kommt dies hauptsächlich auf Rechnung des Unlöslichen. An Alkalien weisen gleichfalls die norddeutschen Hochmoore ein Mehr auf, ebenso an Kalk und ganz besonders an Magnesia. In Prozenten der gleichnamigen Bestandteile enthalten die norddeutschen Moore:

Rohasche	Unl.	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3 u. Al_2O_3
80	89	51	6	121	1341	11

mehr als das Kendlmühlfilz, dagegen enthält dieses 26% N und 57% P_2O_5 mehr als die norddeutschen Hochmoore. Dieser Reichtum der norddeutschen Moore dürfte zum Teil auf die dort viel mehr als in Bayern verbreiteten, zum Überwehen geeigneten Sandböden zurückzuführen sein. Für die übrigen Verschiedenheiten findet man in den Ergebnissen der meteorologischen Stationen eine teilweise Erklärung.

Danach geht auf das Kendlmühlfilz jährlich eine fast doppelt so grofse Wassermenge nieder, als auf die norddeutschen Hochmoore. Dies ist zweifellos ein Grund für den Mindergehalt an Kali, Kalk und Magnesia im Kendlmühlfilz, da diese am leichtesten ausgewaschen werden. Das reichlich vorhandene W. schützt zugleich die organische Substanz vor dem zersetzenden Einflusse der Luft, und somit kann auch der im Kendlmühlfilz nachgewiesene Mehrgehalt an N und P_2O_5 durch die Regenhöhe bedingt sein. Was die Kulturfähigkeit anlangt, so haben die norddeutschen Hochmoore in ihrem natürlichen Reichtume an unl. Bestandteilen, die im Verein mit den Humuskörpern zur Bildung der Ackerkrume unentbehrlich sind, einen grofsen Vorzug. Auch die Beschaffung solchen Materials zur Anlage von Deckkulturen ist daselbst mit weniger Schwierigkeiten und Kosten verbunden, als in den süddeutschen Mooren.

VI. *Die elementare Zus. der organischen Substanz einiger Torfproben und der hieraus ermittelte Brennwert.* Aus dieser Unters. folgt, dafs das Kendlmühlfilz einen sehr guten Torf enthält, da der Brennwert der Proben den Durchschnittswert von 4500 Wärmeeinheiten meist wesentlich überschreitet. (JLw. **40**. 223—61. 9/11.)
SACHSSE.

M. Stahl-Schröder, *Zurückgehen des wasserlöslichen phosphorsauren Kalkes im Boden.* Die zu der Unters. verwandten Materialien bestanden aus einem Superphosphat mit 21,320% wasserlöslicher Phosphorsäure und drei verschiedenen Bodenarten, nämlich einer Kreide von Rügen mit 93,2953% $CaCO_3$, einem aus der Umgegend von Berlin stammenden Lehmboden, der frei von organischen Stoffen war u. 0,215% $CaCO_3$ enthielt, und einer Ackererde von Rixdorf bei Berlin, humusarm, sandig mit 0,842% $CaCO_3$. Es geht aus den Verss. mit der Kreide das ungemein rasche Zurückgehen des Superphosphates bei Ggw. gröfserer Mengen von kohlensaurem Kalk hervor. Doch hat dieser Vers. weniger Bedeutung für die Landwirtschaft, da solche Verhältnisse in der Praxis niemals vorkommen. Bei dem Lehm mufsten auch Thonerde und Eisenoxyd in Wirksamkeit treten, da hier der Gehalt an kohlensaurem Kalk viel geringer war. Die Einw. war hier eine viel geringere, so dafs im Laufe von 20 Tagen nur etwas über die Hälfte der l. Phosphorsäure unl. geworden war. Es könnte daher die Befürchtung auftreten, dafs der l. bleibende Teil durch starke Regengüsse in den Untergrund gespült werden könnte. Es ist dies indes nicht der Fall, da der Lehmboden für W. bekanntlich wenig durchlässig ist, so dafs auch die noch nicht gebundene P_2O_5 wenigstens in der Hauptsache in den oberen Schichten verbleiben mufs. Bei dem kalkreicheren, dagegen humus- u. thonerdearmen sandigen Ackerboden (von Rixdorf) zeigte sich anfangs ein schnelleres Zurückgehen, doch fand nach 20tägiger Einw. beinahe Übereinstimmung mit dem Lehme statt, während bei weiterer Fortsetzung des Vers. voraussichtlich das Zurückgehen beim Lehme in viel höherem Mafse fortgeschritten wäre. Es ist daher für derartige Böden allerdings ein Auswaschen der Phosphorsäure in tiefere, den flachwurzelnden Getreidearten nicht mehr erreichbare Schichten zu befürchten, besonders wenn man beachtet, dafs diese Böden ein grofses Durchlassungsvermögen für W. aufweisen. Es sind für solche sandige Böden daher in erster Linie die präzipitierten phosphorsauren Kalke, sowie Thomasschlacken- und Phosphoritmehle zu verwenden. (JLw. **40**. 213—21. 9/11.)
SACHSSE.

Demuth, *Über die bei der Ernährung des Menschen nötige Eiweifsmenge.* Die Beobachtungen des Vfs. erstrecken sich auf einen Zeitraum von länger als 12 Jahren und auf Menschen aus den verschiedensten Berufsklassen. Das Hauptresultat derselben ist folgendes: Jede Nahrung, deren Eiweifsgehalt unter 90 g liegt, auch wenn sie mehr als genügenden Kalorienwert hat, ist nicht geeignet, auf die Dauer Wohlbefinden u. Leistungsfähigkeit eines erwachsenen Menschen mit einem Durchschnitts-

gewichte von 70 kg bei mittlerer Arbeitsleistung zu erhalten; es wäre dies also eine Minimaleiweifszufuhr von etwa 1,3 g auf 1 kg Körpersubstanz. Eine scharfe Grenze allerdings, unter welche die Eiweifsmenge nicht sinken darf, kann selbstverständlich auch durch Beobachtung in der Praxis nicht gebracht werden. Den 90 g Nahrungseiweifs entsprechen 75 g Resorptionseiweifs. Voraussetzung bei diesem Minimaleiweifsquantum wäre demnach, dafs die Resorptionsgröfse der Eiweifsstoffe mindestens eine mittlere wäre, dafs also die Nahrung eine gemischte sei, in der die Vegetabilien nicht zu sehr vorherrschen. 90 g ist eine Menge, die unter dem sogen. Voit'schen Quantum (118) liegt.

Den ganzen Inhalt seiner Arbeit fafst Vf. noch aufserdem in folgende vier Sätze zusammen: 1. Die physiologische Forschung hat nachgewiesen, dafs es möglich ist, mit einer sehr geringen Eiweifsmenge, die bis zu 39 g herabgehen kann, den Körper des Erwachsenen für kurze Zeit auf seinem Eiweifsbestand zu erhalten. 2. Mancherlei, teils physiologisch begründete, teils auf praktische Erfahrungen sich stützende Erwägungen sprechen dafür, dafs die Rolle des Eiweifses bei der Ernährung des Menschen nicht einzig die ist, den Körper im Stickstoffgleichgewicht zu erhalten; es scheint vielmehr die Zufuhr und der Zerfall einer Eiweifsmenge, die über das zur Herstellung des Stickstoffgleichgewichtes absolut notwendige physiologische Minimum hinausgeht, für die rege Blutbildung und eine erleichterte Herzthätigkeit, für eine rege Funktionierung der Muskeln, für eine ungestörte Verdauung, kurz zur vollen Entfaltung der Energie des Körpers und seiner Organe, nicht entbehrt werden zu können. — 3. Wenn es angeht, die Erfahrungen in der Praxis für die Bestimmung der geringsten Menge von Eiweifs in der Nahrung, bei welcher Gesundheit und Leistungsfähigkeit in wünschenswerter Weise auf die Dauer erhalten bleiben, zu verwerten, so sprechen jene dafür, dafs bei dem erwachsenen arbeitenden Menschen das Nahrungseiweifs nicht unter 1,3 g, das Resorptionseiweifs nicht unter 1,1 g pro Kilogramm Körpergewicht sinken darf. — 4. Aus praktischen Gründen und vom Standpunkte der Hygiene ist es wünschenswert, dafs im allgemeinen sowohl, als insbesondere bei Bestimmungen eines gemeinsamen Kostmafses für eine gröfsere Zahl von Personen über die genannte Eiweifsmenge von 1,3, bezw. 1,1 g pro Kilogramm Körpergewicht hinausgegangen werde. (MMW. **39**. 742—44. 762—64. 782—84. Oktober — November.) Proskauer.

F. Kraus, *Über die Zuckerumsetzung im menschlichen Blute aufserhalb des Gefäfssystems.* Dem Blute kommt nach den bisherigen Erfahrungen eine diastatische und glykolytische Wirkung zu. Vf. versuchte nun eine Messung der glykolytischen Kraft durch die bei der Glykolyse aus dem Zucker abgespaltenen CO_2 zu bewerkstelligen. Zunächst konnte er feststellen, dafs die Glykolyse im Blute aufserhalb des Gefäfsapparates in der That unter Abspaltung von CO_2 erfolgt. Das glykolytische Vermögen schwankt abhängig von Bedingungen, welche man nicht übersehen kann; es kann auch unter normalen Verhältnissen sehr gering sein. Die Glykolyse aufserhalb des Gefäfssystems ist ferner unabhängig vom Hämoglobin und seinen chem. Umwandlungen. Anderweitige Produkte der Umsetzung von Traubenzucker im Blute hat Vf. nicht bestimmt; es gelang nicht, aus dem mit Zucker bei Körpertemperatur digerierten Blute eine mit Wasserdämpfen flüchtige, reduzierende Substanz zu gewinnen. Das glykolytische Vermögen auch des normalen menschlichen Blutes, ist Schwankungen ausgesetzt, und ganz analog verhält sich das Blut von Diabetikern. Wenn aber die Zuckerumsetzung im Blute, mag es den Gefäfsen Gesunder oder von Diabetikern entnommen worden sein, in derselben Weise, bezw. in demselben Umfange abläuft, so entfallen natürlich auch alle anderweitigen Annahmen, welche Lépine auf das vermeintliche Fehlen des glykolytischen Fermentes im Blute der Diabetiker hinsichtlich der Theorie dieser Stoffwechselkrankheit aufgebaut hat. (Z. klin. Med. **21**. 315—28. Wien.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

R. v. Pfungen, *Beiträge zur Lehre von der Darmfäulnis der Eiweifskörper. Über Darmfäulnis bei Obstipation.* Nach einer Zusammenstellung über die bisher bei den Unterss. über Darmfäulnis gefundenen Produkte geht Vf. zu seinen eigenen Ermittelungen über, welche besonders das Ansteigen der Ätherschwefelsäuren, sowie die biologische Frage nach den Stoffwechselprodukten der Infektionserreger im Auge hatten und besonders bei Koprostase, die so häufig bei zu Bett liegenden Kranken auftritt, dann bei Anämie, bei welcher L. Brieger ebenfalls in zwei Fällen eine mächtige Steigerung der Ätherschwefelsäuren konstatiert hatte, festzustellen. Hierbei wurde vornehmlich das Verhältnis a : b, d. h. von Sulfatschwefelsäuren zu geparten Schwefelsäuren berechnet. Als hauptsächlichstes Resultat wurde das gewonnen, dafs ebenso Natr. bicarb., wie Calc. carbon. und Acid. muriat. einen Abfall dieses Verhältnisses von a : b unter 6 verhüten, dafs Infus. Sennae in täglichen Dosen, noch Magist. Bismuthi dies vermögen. Irgend eine, sichtlich die mittlere Höhe der Darmfäulnis hemmende Substanz wurde nicht unter den vom Vf. geprüften Körpern vorgefunden, dagegen in der Obstipation eine Quelle von erhöhter Darmfäulnis. Mit dem Abfall der gepaarten Schwefelsäure war häufig ein Sinken des Indikangehaltes eingetreten, jedoch war dies nicht derart, dafs man sagen kann, die Indoxylschwefelsäure sinke und steige in gleichem Mafse, wie die Gesamtsumme der gepaarten Schwefelsäuren. Von der grofsen Mehrzahl der angewandten Abführmittel und Medikamente war gar kein Einfluſs auf den Indikangehalt, auf die Rk. des Mageninhaltes und des Harnes wahrzunehmen. Eine Ausnahme machte das Bism. subnitr., das gar nicht die gebundenen Schwefelsäuren verminderte, sondern unter der dabei bestandenen Obstipation sogar ansteigen liefs u. vom fünften Tage des Gebrauches an eine ganz auffällige Verminderung des Indikangehaltes hervorrief. (Z. klin. Med. **21**. 118—41. Wien. Lab. f. med. Ch.) Proskauer.

Katz, *Über die Beziehungen der Chlorausscheidung zu Erkrankungen des Magens.* Die bei Gesunden und Kranken gefundenen relativen Zahlen zwischen Harnstoff u. Kochsalz lehren, dafs die Momente, welche die Gröfse der Chlorausscheidung im Harne bedingen, nur sehr lose mit der Magensekretion zusammenhängen. Bei Gesunden beträgt das Verhältnis von Harnstoff: NaCl = 1 : 1,54. Schwankungen zwischen 1,5—2,5 sind als physiologisch zu bezeichnen. Abnorm hoch ist das Verhältnis, wenn eine Exsudation von Fl. in eine Körperhöhle oder eine Retention dieser im Organismus statt hat. Auch bei Magenkrankheiten hängt die Chlorausscheidung von allgemeinen Stoffwechselveränderungen ab. Es tritt z. B. bei Carcinoma ventriculi dann eine Verringerung des ausgeschiedenen Chlornatriums auf, wenn Exsudatbildungen als Komplikationen auftreten. Daher kann aus Veränderungen des Chlorgehaltes im Urin nicht auf das Verhalten der Salzsäuresekretion geschlossen werden. (Intern. klin. Rundsch. 1892. Nr. 10; Ckl. **13**. 964—65.) Proskauer.

A. Lazarus, *Über antitoxische Wirksamkeit des Blutserums Cholerageheilter.* Vf. hat gefunden, dafs das Blutserum von Personen, die soeben Cholera asiatica überstanden hatten, eine aufserordentliche Schutzkraft für Meerschweinchen gegen die Choleraintoxikation besitzt. Als kleinste schützende Dosis ergiebt sich 0,1 mg des Serums. Höhere Dosen verhüteten nicht nur den Tod, sondern auch die Erkrankung, während nach der Vorbehandlung mit dieser kleinen Dosis Serum eine schwere, wenn auch schnell vorübergehende Erkrankung auftrat. Berechnet man nach Behring den Schutzwert nach dem Verhältnis von 1 g Serum : 1 g Tier, so hat das Serum Choleraheilter einen Wert von 1 : 3 bis 30 Millionen. Einen therapeutischen Wert bei Tieren besitzt das Serum nur in beschränktem Mafse. Selbst grofse Dosen

— im Vergleich zu den prophylaktisch ausreichenden — können nicht mehr rettend wirken, wenn bereits deutliche Krankheitserscheinungen eingetreten sind. Da bei der menschlichen Cholera sehr häufig leichte Diarrhöen einem schweren Intoxikationsstadium vorausgehen, so wäre zu versuchen, ob der Ausbruch des letzteren mit Hilfe eines Serums von so aufserordentlichem Schutzwert, wie dasjenige von Cholerageheilten darstellt, stets noch verhindert werden kann. (Bkl. 1892. Nr. 43. Sep. v. Vf. Krankenhaus Moabit.) PROSKAUER.

A. Lazarus und **Th. Weyl**, *Weitere Beiträge zur Theorie der Immunität gegen Milzbrand.* Die Immunität der Hühner gegen Milzbrand ist eine angeborene, denn die mit Milzbrandsporen geimpften Tiere von der nämlichen Henne und von gleichem Alter blieben gesund. Das Serum dieser Tiere vermochte Mäuse nicht gegen Milzbrandinfektion zu schützen, noch auch erkrankte Tiere zu heilen. Daraus ziehen die Vff. den Schlufs, dafs das Blutserum eines Tieres, welches eine angeborene Immunität gegen Milzbrand besitzt, ein zweites gegen Milzbrand nicht immunes Tier vor dieser Infektionskrankheit nicht zu schützen vermag. (Bkl. **29**. 1129—31. 7/11. Berlin.) PROSKAUER.

H. Kossel, *Übertragung der Cholera asiatica durch Lebensmittel.* Vf. berichtet über einen Fall von Cholera, deren Keime vom einem gesunden Menschen auf Lebensmitteln (Butterbrot) von Hamburg nach einem anderen Orte, der zur Zeit frei von der Epidemie war, u. in dessen Umgebung in weitem Umkreise keine Cholerafälle vorgekommen waren, verschleppt sind. Diejenigen Personen, welche von dem betreffenden Nahrungsmittel genossen haben, waren an Cholera asiatica erkrankt. (DMW. 1892. Nr. 45. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Konrad Alt, *Toxalbumine in dem Erbrochenen von Cholerakranken.* Vf. hatte früher (MMW. 1892. Nr. 41) darüber berichtet, dafs das Gift der Kreuzotter und der Puffotter nach subkutaner Einverleibung zu nicht unerheblichem Teil durch den Magen wieder ausgeschieden wird. Es gelang infolge dessen bei Hunden, durch längere Zeit fortgesetzte Magenausspülungen einen beträchtlichen Teil der subkutan einverleibten Giftmenge wieder aus dem Kreislauf auszuschalten und dementsprechend die Vergiftungserscheinungen zu verringern. Durch das aus dem Magenspülwasser gefällte Gift konnten bei anderen Tieren starke Vergiftungserscheinungen ausgelöst werden. Das Schlangengift verhielt sich demnach ähnlich, wie das subkutan injizierte Morphium.

Da die Erscheinungen bei der Cholera ebenfalls als schwere Intoxikationen anzusehen sind, so suchte Vf. im Erbrochenen von Cholerakranken nach spezifischen Giften. Erbrochenes wurde filtriert, das Filtrat mit A. versetzt und der dabei sich bildende Bodensatz durch Auflösen in W. und Fällen mit A. gereinigt. Bei subkutaner Injektion mit dieser Substanz konnte ihre starke Giftigkeit festgestellt werden; die Symptome der Vergiftung erinnern vielfach an diejenigen menschlicher Cholerakranker. Vf. fafst, wie schon andere Autoren vor ihm, die Choleraerkrankung als eine Intoxikation durch Toxalbumine auf. Wird der giftige Nd. einige Tage stehen gelassen, so nimmt er den eigentümlichen, aromatischen Geruch an, der lebhaft an denjenigen der frisch geöffneten Choleraleichen erinnert. Vf. glaubt auch, dafs durch die Darst. der Toxalbumine aus dem Erbrochenen, die charakteristische Symptome bei Tieren hervorrufen, die Diagnose der Cholera erleichtert wird. Es dürfte ferner noch die Frage entstehen, ob man nicht systematische Magenausspülungen event. in Verb. mit Kochsalzinfusionen therapeutisch wird nutzbar anwenden können. (DMW. **18**. 254—55. 20/11. Halle.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Fränkel, *Zur Frage der Wasserversorgung.* Das aus Flüssen stammende W. ist jedenfalls verdächtig u. darf nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln benutzt werden. Die Reinigung durch Sandfilter ist „das unter den bestehenden Verhältnissen brauchbarste u. vollkommenste Verf., größere Mengen von W. zu reinigen", jedoch sind die Filter nicht unter allen Verhältnissen als undurchlässig für Bakterien zu bezeichnen. Bei ordnungsmäßiger Handhabung der Filter, namentlich bei gehörig herabgesetzter Filtrationsgeschwindigkeit (ca. 100 mm in der Stunde) geht nur etwa der tausendste Teil der im unreinen W. vorhandenen Mikroorganismen durch dasselbe hindurch. Dadurch wird die Gefahr im gegebenen Falle außerordentlich verringert, aber keineswegs ganz aufgehoben. Die Sandfilter machen im Anfange einer jeden Filtrationsperiode, im Sommer also etwa alle 4—7 Tage, ein Stadium völliger Insuffizienz durch, indem das W. nahezu unverändert das Filter passiert und dabei unter Umständen auch eine Infizierung der tieferen Filterschichten veranlassen kann. Es sind daher alle jene Maßnahmen, welche das filtrierte W. durch Kochen etc. vor dem Gebrauche zu sterilisieren empfehlen, gerechtfertigt. Das von SIEMENS empfohlene Verf., das W. einer zentralen Abkochung zu unterwerfen und es vor Eintritt in die Leitungsröhren durch die Siedetemperatur zu sterilisieren, verursacht ganz bedeutende Kosten. Ebenso kann nicht an die Desinfizierung des W. im Großen durch Kalk, Cement, Salzsäure oder auf elektrischem Wege gedacht werden. Es bleibt vielmehr die Sandfiltration, wenn auch ein unvollkommenes, so doch das einzige Verf., erhebliche Quantitäten W. für den Gebrauch zuzurichten. Ein erheblicher Nachteil des filtrierten Oberflächenwassers ist auch sein Aussehen, Geschmack und das Fehlen der den Wohlgeschmack bedingenden günstigen Temperatur. Man soll sich also des filtrierten Flußwassers im Notfalle bedienen; wann ein solcher vorliege, müsse im einzelnen entschieden werden. Man nimmt einen solchen für alle diejenigen Städte an, die sich nach ihren örtlichen Verhältnissen eine Zuleitung von Hochquellwasser nicht verschaffen können.

Von allen denjenigen Mängeln, welche dem Oberflächenwasser zukommen, ist das Grundw., welches schon in verhältnismäßig geringer Tiefe steril ist u. keiner weiteren Reinigung bedarf, frei. Dasselbe ist auch stets in so großen Mengen vorhanden, daß es selbst starkbevölkerte Städte zu versorgen vermag. Der Grund, welcher früher gegen die Benutzung des Grundw. ins Feld geführt wurde, nämlich daß es in einigen Gegenden stark eisenhaltig sei und deshalb zu Betriebsstörungen in der Leitung Veranlassung geben kann, fällt jetzt fort, nachdem man Verff. kennen gelernt hat, das Eisen aus dem W. zu entfernen (**91**. II. 393. 764). Das W. muß mittels Röhrenbrunnen gehoben werden, welche möglichst tief in den Boden eindringen. „Jeder Schritt auf dem Wege der Emanzipation von dem nach so vielen Richtungen hin mangelhaften Oberflächenwasser ist als ein hygienischer Gewinn ersten Ranges anzusehen." (DMW. 1892. Nr. 41. Marburg. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Johs. Siedel, *Die Milchproduktion und die Genossenschaftsmolkereien.* Vf. behandelt in diesem Aufsatze die zweckentsprechende, reinliche Erzeugung und Behandlung der Milch und stellt daher für die Milchproduzenten eine Reihe von Grundsätzen auf, die befolgt werden müssen, um eine gesunde und haltbare Milch zu gewinnen. Dieselben beziehen sich auf die Einrichtungen der Stallungen, auf die Behandlung und die Fütterung des Milchviehes, auf die beim Melken anzuwendenden Grundregeln und schließlich auf die Milchbehandlung selbst. Bei letzterer ist vorerst das Durchseihen der Milch durch intakte, zweckmäßige und saubere Seihvorrichtungen, wozu sich die THEMANN'schen Siebe besonders eignen, sorgfältig vorzunehmen. Die Milch ist so rasch wie möglich aus dem Stalle zu entfernen, die

Kühlung derselben aufserhalb des Stalles an einem Orte mit reiner, staubfreier Luft vorzunehmen. Dasselbe gilt auch für das Aufbewahren der Milch. Kuhwarm darf die Milch nie in geschlossenen Gefäfsen stehen bleiben und transportiert werden. Holzgefäfse für Milch sind auszubrühen oder womöglich auszudämpfen, was wöchentlich mindestens einmal zu geschehen hat. Die Transportgefäfse müssen sofort nach Rückkunft aus der Molkerei gereinigt und ausgetrocknet werden. Zum Ausspülen der Kannen ist nur vollkommen gesundes, reines W. zu verwenden. Sodalauge zum Waschen ist sehr ratsam. Beim Transport ist das Schütteln der Milch zu vermeiden (Transportwagen mit guten Federn), im Sommer sind die Milchkannen vor direktem Sonnenlichte zu schützen. Die Transportwagen sind sauber zu halten. Ebensowenig, wie mit dem Melken, dürfen mit dem Transporte Leute mit ansteckenden Krankheiten oder solche, die mit Kranken zusammenwohnen, beschäftigt sein. Milch von neu angekauften Kühen darf erst dann geliefert werden, wenn dieselben vollkommen normal und gesund sich zeigten. Es darf nur völlig normale gesunde Milch in den Handel gebracht werden; ausgeschlossen ist Milch von kranken Kühen oder solchen, die nur noch 4 Wochen bis zum Kalben haben oder nur täglich noch einmal gemolken werden, ferner von bulligen Kühen u. Kalbekühen so lange, bis sich die Milch kochen läfst, ohne geronnene Flocken zu zeigen. Ebenso ist alle mit Milchfehlern behaftete Milch von der Lieferung ausgeschlossen. Die Milch darf nur in der Beschaffenheit abgeliefert werden, wie sich dieselbe nach gründlichem Ausmelken der Kühe und gründlichem Durchmischen der Gesamtmilch zeigt. (MZ. **21**. 757—60. 5/11.)

PROSKAUER.

H. Weigmann, *Die Methoden der Milchkonservierung, speziell das Pasteurisieren und Sterilisieren der Milch.* Vf. unterzieht nach einer Darlegung der Ursachen des Verderbens der Milch die verschiedenen Konservierungsmethoden einer kritischen Besprechung. Mit Recht verwirft er chemische Konservesalze und verlangt gegen deren Anwendung gesetzlichen Schutz. Mit besonderer Ausführlichkeit ist das Pasteurisieren und das Sterilisieren der Milch, sowie der Artikel „Kindermilch" behandelt. Ein gründliches, am besten diskontinuierliches, Sterilisieren mit gespanntem Dampf ist natürlich das beste Mittel, die Milch haltbar zu machen, doch glaubt Vf., dafs für Verkaufsmilch, für die es auch auf angenehmen, möglichst wenig alterierten Geschmack ankommt, auch ein rationelles Pasteurisieren bei ca. 70° genügen würde. Zur Verhütung der Verschleppung von Seuchen durch die Milch hält Vf. eine ausgedehnte viehärztliche Kontrolle unserer Viehbestände durch den Staat für geboten. (Bremen. Verlag v. M. HEINSIUS Nachf.)

MUHLERT.

Pharmazeutische Chemie.

R. Heinz und **A. Liebrecht**, *Alumnol, ein neues Adstringo-Antisepticum.* Die bisher bekannten Adstringenzien werden von dem eiweifshaltigen Sekret oder Transsudat ausgefällt u. bleiben in unl. Verb. auf der Oberfläche von Wunden etc. haften, so dafs sie nicht die in den tieferen Schichten sich abspielenden entzündlichen Vorgänge zu beeinflussen vermögen. Vff. suchten nach einem Körper, der oberflächlich nicht festgehalten, auch in den tieferen Gewebsschichten seine adstringierende, bezw. antiseptische Wirkung entfalten könne. Dem essigsauren Aluminium wird zwar von gewisser Seite Wirkung in die Tiefe zugeschrieben, dasselbe gestattet aber nur eine beschränkte Anwendung, da es nur in wss. Lsgg. existiert. Vff. prüften systematisch die Aluminiumsalze fast aller in Betracht kommenden Säuregruppen der Fett- und aromatischen Reihe, ferner auch der Sulfosäuren des Benzols, die Phenole, die gechlorten Derivate etc. Als geeignetste Verb. stellten sich schliefslich die Aluminiumsalze der Naphtolsulfosäuren heraus. Das Alumnol ist ein solches Salz mit 5% Alu-

minium und 15% S. Dasselbe ist ein weifses Pulver, nicht hygroskopisch, im k. W. ll. Lsgg. von 40 und mehr Prozent bleiben unverändert. In A. ist Alumnol mit blauer Fluoreszenz l., ferner ist es in Glycerin l., in Ä. unl. Es besitzt reduzierende Eigenschaften, wie dies aus dem Verhalten gegen Höllenstein hervorgeht; mit Fe_2Cl_6 giebt es eine selbst in starker Verd. wahrnehmbare Bläuung. Diese Reduktionskraft hat zur Folge, dafs das Alumnol an der Luft etwas nachdunkelt, und dafs Alumnolsalben mit der Zeit unansehnlich werden. An seiner Löslichkeit und seinen sonstigen Eigenschaften büfst das Präparat aber dadurch nichts ein. Die Alumnollsgg. reagieren sauer, fällen Eiweifs; der hierbei entstandene Nd. l. löst sich aber wieder in einem Überschufs von Eiweifs auf. Dies Verhalten ermöglicht dem Alumnol, mit dem eiweifsreichen Gewebssaft in die Tiefe der Gewebe zu dringen. In eitrigen Sekreten l. sich das Alumnol auf.

Eine 1%ige Lsg. des Salzes vermag erst nach 24stündiger Einw. Bacillen und Sporen von Milzbrand, Pyocyaneus, Prodigiosus etc. zu töten. Die keimtötende Wirkung ist also nur gering, dagegen ist seine wachstumshemmende Kraft stärker, die schon mit 0,01%igen Lsgg. beginnt. 0,4%ige Lsgg. verhindern absolut jedes Wachstum. — Die adstringierende Wirkung des Alumnols wurde am Mesenterium des Frosches geprüft, wobei 0,0025—0,005% geringe, 0,01—1% bedeutende gefäfsverengernde Wirkungen hervorriefen. 5%ige Lsgg. bewirken erst erhebliche Reizungen. Bei Einspritzung in die Blutgefäfse bildet es bei starker Konzentration und Verwendung gröfserer Mengen Gerinnsel, die durch Thrombenbildung im Herzen schnell den Tod herbeiführen. In den Magen gebracht bewirkt es in Substanz oder in 10 bis 20%igen Lsgg. zwar keine Ätzung, aber heftige Reizung, die starke Diarrhöen hervorrufen. Subkutan wirkt es erst in sehr beträchtlichen Dosen toxisch. Die praktische Verwendung des Alumnols in der chirurgischen, gynaekologischen, dermatologischen und otiatrischen Praxis wird am Schlusse des Aufsatzes geschildert. (Bkl. **29**. 1158—1160. 14/11. Breslau. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

S. Gabriel, *Die Wirkung einer plötzlichen einmaligen Entziehung, bez. Vermehrung des Futtereiweifses auf den Stickstoffumsatz des Pflanzenfressers.* Bei Verss. über den Nährwert verschiedener Eiweifskörper war auch die den Eiweifsstoffen am nächsten stehende Albuminoidsubstanz, der Leim, zu einer Prüfung herangezogen worden, mit dem Resultate, dafs während einer 12tägigen Periode der bei weitem gröfste Teil des Futtereiweifses (etwa 75%) durch Leim ersetzt werden kann. Hierin lag zunächst eine Bestätigung der hohen eiweifssparenden Kraft des Leimes, zugleich aber auch die Aufforderung, noch einen Schritt weiter zu gehen und die Frage aufzuwerfen, inwiefern der Leim beim Pflanzenfresser die Funktion des Eiweifses voll übernehmen könne. Bei Ausführung des betreffenden Fütterungsversuches gelang es indes nicht, das benutzte Schaf zu einer mehrtägigen, freiwilligen Aufnahme der Nährstoffmischung zu bewegen. Nur an einem einzigen Tage frafs das Tier die ungewöhnliche, aus Leim und Kohlehydraten bestehende Mischung glatt auf. Dennoch liefs sich feststellen, dafs das Futtereiweifs an einem Tage vollständig durch Leim ersetzt werden konnte, ohne dafs in den Verhältnissen des N-Umsatzes irgend etwas wesentliches geändert worden wäre. Angesichts dieser Thatsache mufste die Frage aufgeworfen werden, ob die gemachten Beobachtungen ausschliefslich auf Rechnung der eiweifssparenden Wirkung des Leimes zu setzen sind, oder ob noch andere Momente dabei eine Rolle spielen. Eine sichere Antwort auf diese Frage konnte nur von einem zweiten Vers. erwartet werden, der dem ersten vollständig analog war, nur mit dem Unterschiede, dafs der Leim aus der Nährstoffmischung fortgelassen werde. Aus den Ergebnissen desselben schliefst der Vf., dafs die Rolle

des Leimes in dem ersten Vers. nur eine untergeordnete, und für das Endresultat keineswegs entscheidend ist. Man ist deshalb auch nicht berechtigt, aus dem Verlaufe jenes Vers. auf die Bedeutung des Leimes als Nährstoff zu schliefsen, wie denn überhaupt die Resultate derjenigen Verss., denen eine ähnliche Methodik zu Grunde liegt, mit grofser Vorsicht aufzunehmen sind. Die Wirkungen der Eiweifsentziehung zeigen, dafs auch die Pflanzenfresser ein bedeutendes Akkomodationsvermögen besitzen, welches es ihnen ermöglicht, ihren Stoffwechsel der Verminderung des Nahrungseiweifses entsprechend zu beschränken.

Weitere Verss. sollten die bisherigen Ergebnisse bestätigen. Zu diesem Zwecke wurde das bereits benutzte Schaf wiederum regelmäfsig (mit Wiesenheu) gefüttert, diese Ernährungsweise aber zweimal unterbrochen, einmal dadurch, dafs eine N-freie Nährstoffmischung, das andere Mal dadurch, dafs entbitterte Lupinen gereicht wurden. Der Verlauf des Vers. war dem der früheren ganz analog und bietet eine vollständige Bestätigung aller früher gemachten Beobachtungen. Die Fütterung mit Lupinen sollte gewissermafsen eine Umkehrung der bisherigen Bedingungen darstellen. Während dem Tiere an dem einen Tage das Eiweifs entzogen wurde, sollte es am Lupinentage mit Eiweifs überflutet werden. Merkwürdigerweise wurde indes diese Absicht gar nicht erreicht, da aus den Lupinen nicht nennenswert mehr Eiweifs aufgenommen wurde, als aus dem Heu.

Um über die Ursachen dieser Erscheinung klar zu werden, wendet sich Vf. zu der Betrachtung der N-freien Stoffe. Durch die früheren Verss. wurde festgestellt, dafs man aus dem knappen Erhaltungsfutter eines Schafes 20% Eiweifs entfernen kann, ohne den Fleischbestand des Tieres irgend zu gefährden. Der N-Umsatz sinkt unter diesen Verhältnissen proportional der Verminderung der Zufuhr und erreicht auch dann nicht ganz seine frühere Höhe, wenn das Futter wieder normal geworden ist. Dieser Umstand stempelt die Eiweifsentziehung geradezu zu einem die Fleischvermehrung begünstigenden Faktor. Ganz im Gegensatze hierzu mufs man die Wirkung der Entziehung von Kohlehydraten als höchst ungünstig bezeichnen. Das unterschiedliche Verhalten beider Klassen von Nährstoffen läfst die Bedeutung derselben für die Ernährung des Pflanzenfressers klar erkennen. Die Eiweifskörper müssen für die Herbivoren wie für die Carnivoren als durchaus unentbehrliche Nährstoffe angesprochen werden, jedoch läfst sich ihre Quantität, wie aus den Verss. mit Sicherheit hervorgeht, sehr weitgehend und jedenfalls in viel höherem Mafse beschränken, als die der Kohlehydrate.

Soweit es sich nur um die Erhaltung der Tiere handelt, wie bei Wollschafen, hält Vf. seine Beobachtungen und die daraus gezogenen Schlüsse für über jedem Zweifel erhaben. Fraglich ist es jedoch, ob sie auch für die abweichenden Verhältnisse der Mast Giltigkeit haben. Der Beantwortung dieser Frage hat Vf. einen besonderen Vers. gewidmet, dessen Resultat mit in der folgenden Schlufsbemerkung des Vf.'s ausgesprochen ist: „Unsere Verss. haben den Beweis geliefert, dafs es möglich ist, durch Einschaltung von Eiweifshungertagen den N-Umsatz eines mit Erhaltungsfutter ernährten Tieres willkürlich herabzusetzen. Dagegen lassen sie die Frage, ob diese Möglichkeit auch für die Ernährung mit Mastfutter besteht, und ob eine plötzliche Vermehrung des Futtereiweifses gegenteilige Wirkung hervorbringt, noch offen. Die Entscheidung dieser Frage mufs weiteren Verss. vorbehalten bleiben." (JLw. **40**. 293—308. 9/11. Breslau. Tierchem. Inst. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid.* Verwendet man in dem Verf. des Patentes Nr. 48 367 an Stelle von Diäthylamin Mesidin oder Amidodimethylbenzol oder Amido-

diäthylmethylbenzol, so erhält man rote spritlösliche Farbstoffe, deren Sulfosäuren wertvolle Farbstoffe darstellen. Dieselben zeichnen sich durch Beständigkeit gegen Licht, Luft u. Walke aus; sie färben Wolle u. Seide gelblichrosa bis rosa. (Pbl. **13**. 709. DRP. 63 844. 24/6. 91. — III. Zus.-Pat. zu 48 367. 3/7. 88.; C. **90**. I. 304 u. II. Zus.-Pat. zu 53 300.; C. **91**. I. 342.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines roten Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin.* Das Dehydrothioxylidin läfst sich nach dem Diazotieren mit der α-Naphtol-ε-disulfosäure zu einem blauroten Azofarbstoff kombinieren, welcher Baumwolle direkt färbt. Der Farbstoff zeichnet sich durch seine Nüance (in zarten Tönen rosa) und durch seine Beständigkeit gegen Licht, Seife Säure aus. (Pbl. **13**. 709. DRP. 63 951. 20/10. 88.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung direkt färbender gemischter Disazofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern.* Das Verf. bezweckt die Darstellung sogen. gemischter Disazofarbstoffe unter Verwendung der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, welche durch Verschmelzen der im Patent Nr. 40 571 beschriebenen α-Naphtoldisulfosäure erhalten wird. Wird diese Dioxynaphtalinmonosulfosäure in dem Verf. des Patentes Nr. 40 247 an Stelle der dort genannten Isomeren (G u. R) angewendet, so gelangt man zu grünlichblauen Farbstoffen, welche durch ihre Klarheit und Lichtechtheit ausgezeichnet sind. Die Farbstoffe werden nach dem Verf. des Hauptpatentes dargestellt, indem man entweder das aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther mit 1 Mol. Phenol- oder Aminsulfosäure gebildete Zwischenprod. mit 1 Mol. Dioxynaphtalinsulfosäure vereinigt, oder umgekehrt, das aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther mit 1 Mol. Dioxynaphtalinsulfosäure gebildete Zwischenprodukt auf 1 Mol. einer Phenol- oder Aminsulfosäure einwirken läfst. Die Farbstoffe bilden sich sofort und werden, wenn nötig, durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden. Pbl. **13**. 709. DRP. 63 952. 17/9. 89. — V. Zus.-Pat. zu 38 802. 19/11. 85.; C. **87**. 587 und IV. Zus.-Pat. zu 53 567; C. **91**. I. 479.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung fuchsinroter Azofarbstoffe aus Dioxynaphtalinsulfosäuren.* Nach den Angaben der Patentschriften Nr. 54 116 und Nr. 58 618 entstehen durch Kombination einfacher Diazoverbb. der Benzolreihe mit 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäure S fuchsinrote Azofarbstoffe. Dieses Verf. läfst sich mit Vorteil noch auf die Diazoverbb. aus p-Phenetidin, m-Xylidinmonosulfosäure, ψ-Cumidinsulfosäure, p-Amidophenoläther-o-monosulfosäure und Disulfanilsäure anwenden. Die Nuancen der so dargestellten Farbstoffe sind blaurot bis fuchsrot. (Pbl. **13**. 743. DRP. 64 017. 22/11. 90. — III. Zus.-Pat. zu 54 116. 25/10. 89.; **91**. I. 520 u. II. Zus.-Pat. zu 59 594; **92**. I. 470.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — *Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäure.* Die nach dem II. Zusatz zum Patente Nr. 57 484 aus der δ-Naphtolsulfamidsulfosäure dargestellten Azofarbstoffe, welche kurz als solche der Serie A bezeichnet werden, besitzen, wie die Farbstoffe des Patentes Nr. 57 484 selbst, die Eigenschaft, durch Soda einerseits, durch konz. Schwefelsäure andererseits weiter in zwei Serien von Farbstoffen übergeführt zu werden, welche als Farbstoffe der Serie B (durch Soda etc.) und der Serie C (durch konz. Schwefelsäure) bezeichnet werden. Die Umwandlungen erfolgen unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie in den Patentschriften Nr. 57 484 und Nr. 57 907 angegeben; sie sind meist von analogen Veränderungen der Farbe der Lösungen begleitet. (Pb. **113**. 743. DRP. 64 065. 31/12. 89. — III. Zus.-Pat. zu 57 484. 31/3. 89.; **91**. II. 576 u. II. Zus.-Pat. zu 60 777; **92**. I. 576.)

L. Casella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure.* Behandelt man den aus Tetrazodiphenyl etc. mit einem Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lsg. dargestellten Zwischenkörper mit salpetriger Säure, so erhält man eine in W. ziemlich l., violette Tetrazoverb. der folgenden Art: $R<\begin{matrix}N=N\\N=N\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}OH\\SO_3H\\N=N-\end{matrix}$, welche beim Kombinieren mit zwei Mol. eines Phenols oder Amins neue Farbstoffe liefert. Dieselben färben ungebeizte Baumwolle sehr echt in schwarzvioletten Nuancen. Als endständige Komponenten gelangen zur Anwendung: α-Naphtol-α-sulfosäure, β-Naphtol-α-sulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, Naphtionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure und β-Naphtyl-

aminsulfosäure F. (Pbl. **13**. 798. DRP. 64 398. 21/11. 90. — III. Zus.-Pat. zu 55 648. 13/10. 89; C. **91**. II. 288 und II. Zus.-Pat. 58 352; C. **92**. I. 422.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Jodverbindungen der Phenole.* Die nach dem Verf. des Hauptpatents, sowie dessen Zusätzen Nr. 52 828, 52 833, 53 752, 898, 56 830 u. 61 575 durch Einw. von Jod, unter jodigsauren Salzen etc. auf die alkalische Lsg. von Thymolnatrium, β-Naphtolnatrium, Phenolnatrium, Resorcinnatrium, salicylsaurem u. kresotinsaurem Natrium, Carvakrolnatrium, p-Isobutylphenolnatrium, p-Isobutyl-m-kresolnatrium, p-Isobutyl-o-kresolnatrium, Methyl-o-kresolnatrium, Äthyl-o-kresolnatrium, n-Propyl-m-kresolnatrium oder Isoamyl-m-kresolnatrium erhaltenen Jodoxylderivate können auch in der Weise erhalten werden, daſs man diese Phenolalkalien bei Anwesenheit von Jodalkalien der Einw. des elektrischen Stromes unterwirft. (Pbl. **13**. 849. DRP. 64 450. 9/9. 91. — VI. Zus.-Pat. zu 49 739. 9/3. 89.; **90**. I. 368 und V. Zus.-Pat. zu 61 575; **92**. I. 975.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von hydroxylreichen Farbstoffen der Alizarinreihe.* Bei energischer Einw. von Schwefelsäure auf die Alizarinbordeaux werden neue Farbstoffe gebildet, welche reicher an Hydroxylgruppen sind, als die Ausgangsprodd. Man kann sowohl hochprozentige Säure bei niedrigerer Temperatur als auch gewöhnliche konz. Schwefelsäure bei etwa 200° anwenden. Auch kann man die Darst. der neuen Prodd. mit der der Bordeaux in einer Operation vereinigen. Auch hier entstehen zunächst Schwefelsäureäther, welche erst nach dem Verseifen die Farbstoffe liefern. Aus Alizarin, Purpurin, Chinizarin und Purpuroxanthin, bezw. deren Bordeaux entsteht auf diese Weise ein Farbstoff von der Zus. eines Hexaoxyanthrachinons. Derselbe krystallisiert aus Eg. in prachtvollen Nadeln mit grünem Reflex; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist blauviolett mit intensiv roter Fluoreszenz; die Lsg. in Kalilauge ist violett und wird an der Luft blau. Auf Beizen giebt der Farbstoff etwas rötere Töne als Alizarincyanin R. (Pbl. **13**. 830. DRP. 64 418. 5/10. 90.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines braunen Azofarbstoffes (Triamidoazobenzol).* Ein wertvoller, im W. ll., brauner Farbstoff wird erhalten, wenn ein Mol. p-Nitrodiazobenzol mit einem Mol. m-Phenylendiamin kombiniert und der so gebildete Nitroamidoazokörper mit Schwefelalkali red. wird. Die Farbstoffbase fällt auf Zusatz von Alkali aus verd. Lsgg. in Form glitzernder Krystallblättchen, die sich l. in A., schwerer in Benzol, Chloroform oder Äther mit rotgelber Farbe l.; die Verb. schmilzt bei 212°. Der Farbstoff, das salzsaure Salz, erzeugt auf tannierter Baumwolle violette bis schwarzbraune Töne. (Pbl. **13**. 830. DRP. 64 434. 25/3. 92.)

H. Jordan, Würzburg, *Darstellung einer zu wasserechter Mattierung von Holz geeigneten Flüssigkeit.* Das Verfahren besteht darin, daſs a. roher Kautschuk in 20 Tln. Terpentinöl bei mäſsiger Erwärmung gel., ein Teil dieser Lsg. mit einem Teil Leinölfirnis und einem halben Teil harzsaurem Mangan unter Erwärmung auf 120° C. zu klarer Lsg. verbunden; — b. eine 40—50%ige Schellacklsg. mit einem Prozent Kleesäure versetzt; — c. ein Gemisch von 5 Tln. gebleichtem Leinöl und einem Teil Copaivabalsam hergestellt und dann ein Teil von a., mit 7 Tln. von b. gemischt, auf ca. 80° C. erhitzt und der heiſsen Mischung ein drittel Teil von c. zugesetzt wird. (Pbl. **13**. 831. DRP. 64 474. 10/9. 91.)

Schmitz und Toenges, Cleve, Rheinprovinz, *Darstellung von Dioxyfettsäuren.* Die nach dem Hauptpatent dargestellten Monoxyfettsäuren führt man durch Schwefelsäure in Monoxysulfofettsäuren über, reinigt diese durch Auswaschen von der Schwefelsäure und wandelt sie durch Abspaltung von schwefliger Säure mittels Erwärmens auf 100—120° C. in offenen Gefäſsen in Dioxyfettsäuren um, welche ebenfalls durch Auswaschen entsäuert werden. Zur Sulfurierung wird die Schwefelsäure ganz allmählich in kleinen Portionen unter beständigem Rühren und Abkühlung des Gefäſses durch W. eingetragen. (Pbl. **13**. 856. DRP. 64 073. 13/9. 91. — Zus.-Pat. zu 60 579. 26/11. 90.; **92**. I. 550.)

H. Noerdlinger, Bockenheim bei Frankfurt a. M., *Reinigung von Ölen und Fetten.* Dieses Zusatzpatent betrifft die Ausdehnung des früher beschriebenen Verfahrens zur Reinigung von Pflanzenölen auf Öle und Fette tierischen Ursprungs.

Um z. B. Rohtalg zu reinigen, schm. man ihn mit einigen Prozenten einer flüssigen Auflösung von Bleioleat in Talg, wodurch die Verunreinigungen in feinen Flocken ausgeschieden werden, läfst dieselben sich in der Wärme setzen und zieht den klaren Talge vom Nd. ab oder filtriert oder zentrifugiert ihn. Thran reinigt man durch eine Auflösung von fettsaurem Eisen in Thran oder einem Öl. (Pbl. **13**. 856. DRP. 64136. 14/8. 91. — Zus.-Pat. zu 58959. 9/11. 90.; **92**. I. 512.)

H. de Chardonnet, Paris, *Vorbehandlung zu nitrierender Cellulose.* Bei der bisherigen Darst. von Pyroxylin wurden die celluloseartigen Rohmaterialien nur bei etwa 100° C. behufs Entfernung von Feuchtigkeit getrocknet. Nach vorliegender Erfindung werden die zu nitrierenden Stoffe mit einem Strome trockner Luft von 150—170° C. behandelt, wodurch erreicht wird, dafs die inkrustierenden Bestandteile der Cellulose zerfallen und nach der Nitrierung ein Prod. erhalten wird, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln im Verhältnis von 20—25% l. ist. (Pbl. **13**. 758. DRP. 64031. 31/10. 91.)

J. E. G. Méran, Paris, *Darstellung einer formbaren Asbestmasse.* Der Asbest wird zu einem Pulver verarbeitet, aus dem man nach Zus. von W. durch Umrühren ein gleichmäfsiges Gemisch darstellt; dann wird unter Umrühren mehr W. zugesetzt, so dafs ein Brei entsteht, den man durch Trocknung sich eindicken läfst, bis die Masse die gewünschte Formbarkeit besitzt. Aus dieser Masse sollen Gegenstände, namentlich zum Filtrieren von Wein, Essig, Säuren und anderen Flüssigkeiten sich eignende Filterkörper geformt werden, die, eine Zeit lang vorgetrocknet, schliefslich in Brennöfen gebrannt werden. (Pbl. **13**. 748. DRP. 63856. 2/12. 91.)

Stantien & Becker, Königsberg i. Pr., *Entrinden von Bernstein, Kopalen und den mit diesen verwandten Harzen.* Die Rinde von Bernstein, Kopalen etc. wird durch nacheinander folgende Behandlung mit Säuren und Alkalien entfernt.

Zur Beseitigung der den auf diese Weise entrindenden Bernsteinstücken noch anhaftenden Verunreinigungen werden dieselben noch mit schwefliger Säure oder Essigsäure behandelt. (Pbl. **13**. 798. DRP. 64404. 25/8. 91.)

B. Zwillinger, Berlin, *Verfahren und Apparat zum Schnellgerben.* Die geschwellten Häute werden in dem Mafse, wie der Gerbeprozefs fortschreitet, mit immer konzentrierter werdenden Gerbflüssigkeiten unter Zus. von Soda behandelt, indem Gerbflüssigkeiten bei bestimmten steigenden Temperaturen in beständigem Kreislauf durch die Gerbgefäfse erhalten werden, z. B. 60 Stunden bei 15° C., 48 Stunden bei 20°, 48 Stunden bei 30—35°. Der Apparat besteht aus mehreren durch Warmwasser-Schlangenrohre erwärmbaren Mischgefäfsen für Gerbstofflösung und Soda, einer Reihe von Gerbebehältern, mit Verbindungs-Rohrleitungen zur Herstellung des Kreislaufes der Gerbeflüssigkeit, einem unteren Sammelbehälter und einer Pumpe. Die Rohrleitungen gestatten, die Mischgefäfse unter sich und einzeln mit jedem einzelnen Gerbebehälter in Verbindung zu setzen, die aus den Mischgefäfsen kommende Brühe nacheinander durch die einzelnen Gerbebehälter von unten nach oben hindurchzuleiten, die Brühe jedes Behälters nach dem Sammelbehälter laufen zu lassen und sie von da mittels der Pumpe in die Mischgefäfse zurück zu heben. (Pbl. **13**. 856. DRP. 63867. 28/4. 91.)

Notizen.

A. Karnojitzky, *Einige Betrachtungen über die mögliche Ursache der optischen Anomalien in den Krystallen. Mit drei Figuren.* (ZKr. **19**. 571—92. 4/12. 91. Petersburg.) N.—

V. Goldschmidt, *Zur graphischen Krystallberechnung. Mit sechs Figuren.* (ZKr. **20**. 142—45. 17/3. Haidelberg.) N.—

E. Nickel, *Über den Gegensatz der symmetrischen u. harmonischen Beziehungen bei den Krystallen. Mit zwei Figuren.* (ZKr. **20**. 146—50. 17/3. Berlin.) N.—

Schlufs der Redaktion: den 13. Dezember 1892.

REGISTER.

LXIII. Jahrgang (IV. Folge. IV. Jahrgang) Band II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz.

I. Autoren-Register.

Abbot (S. W.), Fälschungen in d. Vereinigten Staaten 870.
Abeles (M.) u. Paschkis (H.), Tabakrauch 230.
Abend (L.), siehe: Geigal (R.).
Aberson (H.), siehe: Giltey (E.).
Abrahall (J. L. H.), Atomgewicht d. Bors. 504.
Ach (L.), Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Glukose 400.
Ackermann (E.), Best. d. Weinsteines in Süfsweinen 761.
Adametz (L.), Trappistenkäse 103.
Adametz (L.) u. Wilckens (M.), Milchwirtschaftliche Unterss. 727.
Adams (F. D.), Ein Melilith führendes Gestein vom Ste Anne de Bellevue bei Montreal 753.
Adeney (W. E.), Behandlung v. Schlamm aus Abwässern 766*.
Ahrens (C.), Derivv. d. m-Xylols 519.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. eines gemischten Disazofarbstoffes 688*. — Darst. eines roten Azofarbstoffes a. Dehydrothio m-xylidin 1086*. — Triamidoazobenzol 1087*.
Albanese (M.) u. Barabini (E.), Pharmakologische Unterss. über Ketone 119.
Albert (F.), Grünpreſsfutter 881.
Alberti u. Hempel, Best. d. anorgan. Bestandteile in Rohzuckerprodd. 637.
Albertoni (P.), Zucker im Organismus 623.
Alessi, siehe: Scala.
Alexander (H.), Einw. v. Formaldehyd auf o-Dimethyltoluidin 358. — Reduktion d. Cumarons 363.
Allen (A. H.), Wassergehalt d. Butter 133. — Alkaloide d. Thees 917. — Neutralität 989.
Alt (K.), Toxalbumine in dem Erbrochenen Cholerakranker 1081.
Altschul (J.), Derivv. d. Phenylhydrazins, Hydracetins u. Antipyrins 170. — p-Oxyalkylderivv. d. Phenylhydrazins etc. 321.
Alzugaray (J. B.), Darst. v. schwer schmelzbaren Materialien 278*. — Metalllegierungen 687.
Ambühl (G.), Erkennung d. Sesamöls 808.
Amthor (K.), Fälschungen in Deutschland 804.
Amthor (K.) u. Zink (J.), Analysen v. Pferdefett 683. — Analyse d. Schweineschmalzes 1050.
Anderlini (F.), Einw. v. Diaminen auf Cantharidin 979.
André (G.), siehe: Berthelot.
André (G. G.), siehe: Curtis (C. H.).
Audreocci (A.), Derivv. d. Urethans 69.
Angeli (A.), Einw. d. salpetrigen Säure auf ungesättigte Verbb. d. aromatischen Reihe 324. — Affinitätskonstanten einiger Säuren d. Pyrrol- u. Indolreihe 714.
Angeli (A.) u. Boeris (G.), Einfl. d. elektrolytischen Dissociation auf die Zers. d. Ammoniumnitrats in wss. Lsg. 506.
Angeli (A.) u. Chiussi (A.), Einw. v. Jods. auf Lävulins. 353.
Anschütz (R.) u. Parlato (E.), Dioxobernsteinsäureester 157.
Anselm (R.), Eisenausscheidung durch die Galle 486.
Anthoine, Eukalyptusöl 978.
Appel (T.), Ferrum reductum 586.
Appiani (G.), siehe: Menozzi (A.).

Araki (T.), Bildg. v. Milchs. u. Glykose im Organismus 250.
Arche (A), Angreifbarkeit d. Aluminiums durch chem. Agenzien 276.
Arends (G.), Technologie d. Holzessigs 678.
Arloing, Einfl. v. Mineralfiltern auf mikrobenhaltige Fll. 229.
Armstrong (H. E.), Ursprung d. Farbe. 145. 923. — Internationales System d. Nomenklatur 345. — Siehe: Tilden (W. A.)
Arnaud (A.), siehe: Grimaux (E.).
Arnold (K.) u. Wedemeyer (K.). Bestimmungsmethode d. Stickstoffs nach E. Boyer 671. — Stickstoffbest. in Nitraten 672. — Best. d. Harnstickstoffs 757. — Phosphorsäurebest. nach Spica 938. — Stickstoffbest. nach Kjeldahl 1045.
Aronson (H.), Antiseptische Eigenschaften d. Formaldehyds 579.
Arrhenius (S.), Änderung d. elektrischen Leitungsvermögens einer Lsg. durch Zusatz v. kleinen Mengen eines Nichtleiters 27. — Diffusion v. in W. gel. Stoffen 642.
Artini (E.), Leadhillit v. Sardinien 378. — Gesteine d. venetianischen Gebietes 933.
v. Asbóth (A.), Maßanalytische Best. d. Schwefels. in schwefelsauren Salzen 265. — Wrkg. d. Wasserstoffsuperoxyds auf Stärke 867.
Aschan (C. W.), Homopiperidins. 577.
Aschan (O.), Hydrobenzoëss. 649.
Askenasy (P.) u. Meyer (V.), Nitropropylen (Nitroallyl) 154.
Aston (E.), siehe: Ramsay (W.).
Astre, Fälschungen in Frankreich 232.
Athenstädt u. Redeker, Liquor Aluminii acetici 255.
Atterberg (A.), Kann der Kalk in seinen Wrkgg. auf Moorböden durch Magnesia ersetzt werden 295.
Aubry, Verh. d. Aluminiums gegen Bier 233.
Auchinoole (W. A.), siehe: Rothberg (M.)
Audra, Der p-Amidophenolentwickler 142.
Auger, siehe: Béhal.
Aulard (A.), Raffinose 813.
Austen (P. T.), siehe: Stillwell (J. S.).
Auwers (K.) u. Siegfeld (M.), Benziloxime 714.

Babbitt (H. C.), Best. des Schwefels nach Wiborgh 547. — Fällung v. Ammoniumphosphormolybdat 939.
Babes (V. u. A.), Keimfreies W. zu gewinnen 619.
Babet (A.), Eine aus Rotzkulturen isolierte Substanz 794.
Badische Anilin- u. Sodafabrik, Darst. einer Mono- u. einer Disulfos. des 1,8-Amidonaphtols 64*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Indigoreihe 144*. — Darst. v. Sulfoss. roter basischer Naphtalinfarbstoffe 344*. 383*. — Darst. v. blauvioletten Farbstoffen d. Rosanilinreihe 432*. — Darst. eines blauen, substantiven Baumwollfarbstoffes mittels Benzoyl-1,8-oxynaphtylaminsulfos. 888*. — Darst. eines braunroten Beizenfarbstoffes 888*. — Darst. v. Farbstoffen d. Indigoreihe 920*. — Überführung tetraalkylierter Rhodamine in gelbstichigere, minder alkylierte Farbstoffe 920*. — Darst. von Azofarbstoffen a. Naphtolsulfamidosulfosäure 1086*.
Baekeland (L.), Anw. v. Fluoriden in d. Fabrikation v. Alkohol 764.
Baeyer (A.), Konst. d. Benzols 166. — Synthese d. Dihydrobenzols 175. — Synthese d. Dihydro-p-xylols 319.
Bailey (E. H. S.), Meteoreisen v. Tonganoxie 755.
Bailey (G. H.) u. Lamb (T.), Das Atomgewicht v. Palladium 350.
Baker (H. B.), Wrkg. d. Lichtes auf Chlorsilber 205. — Wrkg. d. Lichtes auf Chlorsilber 702.
Baker (J. L.), siehe: Ling (A. R.).
Balbiano (L.), Oxydation d. Camphers. 176.
Balbiano (L.) u. Severini (O.), Säuren d. Pyrazolreihe 968.
Ball u. Wingham, Trennung d. Schwefels vom Roheisen durch Alkalien 598.
Balland, Aluminium 204.
Balzer (P.), Phenocollum hydrochloricum 365.
Bancroft (W. D.), Oxydationsketten 1059.
Barabini (E.), siehe: Albanese (M.).
Barad (D.), siehe: Bischler (A.).
Barba (W. P.), Abfiltrierung d. Kohlenschwammes 58. — Anw. v. Asbest bei d. Filtration 179.
Bardy (C.), Nachw. höherer Alkohole im Branntwein 135.
Barillé (A.), Künstl. Färbung v. Orangen 583.
Barrows (A. E) u. Turner (Th.), Best. d. Schlacke im Schmiedeeisen 268. 553.
Barth (M.), Weinstatistik für Deutschland 139.
Barthe (L.), Strontiumphosphate 151. — Synthesen mittels Cyanessig- u. Cyanbernsteinsäureäther 702. — Maßanalytische Best. d. Alkaloide 871.
Barthe u. Falières, Vollständige Abscheidung d. Baryts aus Strontiansalzen 446.
Barthel (G.), Spiritusbunsenbrenner 436.
Bartolotti (P.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Methylhydrocotoin u. Methyl-

protocotoin 527. — Derivv. d. Isapiols 574.
Bartoschewitsch (S. T.), Verh. d. Schwefels. u. d. Ätherschwefelss. im Harn bei Diarrhöen 485.
Bastin (C.), Best. d. Mangans im Spiegeleisen u. Ferromangan 632.
Battandier (J. A.), Vork. v. Fumarin in einer Papaveracee 47.
Battut (L.), Zuckerverluste beim Verdampfen u. Kochen 1008.
Bau (A), Obergärung u. Reinzucht 764. — Best. d. vergärbaren Substanz in Bierwürzen 811. — Monilia candida 926.
Baubigny (H.) u. Péchard (E.), Verwitterung d. Kupfersulfats 395. — Dissociation d. Chromalauns 964.
Baudry (A.), Best. d. Stärkemehls in d. Kartoffeln 689.
Bauer (M.), Basalt vom Stempel 261. 302.
Bauer (R. W.), Eine aus Leinsamenschleim entstehende Zuckerart 288.
Baum (H.), Darst. v. β_1,β_4-Naphtalindisulfos. 191*. — Antagonismus 253.
Baumann (J.), Invertzuckerbest. 997.
Baumert (G.), Best. v. Glycerin im Wein 634.
Baur (A.), Darst. v. künstl. Moschus 688*.
Bayard (C.). siehe: Causse (H.).
Bayley (W. S.), Gestreifter Granat v. Buckfield, Oxford, County 376. — Verwachsung v. Pyroxen u. Feldspat 670. — Ein Fulgurit v. Waterwille 753.
Béchamp (A.), Arabisches Gummi 573.
Beck (C.), siehe: Häussermann (C.).
Beck (C. R.), siehe: Shenstone (W. A.).
Beck (L.), siehe: Claus (A.).
Beck (M.), Ein durch Streptokokken hervorgerufener „choleraverdächtiger" Fall 801. — Pikrinexantheme 928. — Siehe: Pfeiffer (R.).
Becke (F.), Krystallform d. salzsauren Cystins 643. — Melilith 844.
Becker, siehe: Stantien.
Beckenkamp (J.), Symmetrie d. Krystalle 663.
Beckurts (H.), Anemonin 51.
Béhal (A.) u. Auger, Einw. v. Malonylchlorid auf Äthylbenzol 319.
Béhal (A.) u. Choay (E.), Derivv. d. Chlorals 897.
Béhal (A.) u. Desgrez, Organ. Schwefelverbb. 321.
Béhal (A.) u. Desvignes, Asbolin 289.
Behrend (M.), siehe: Rung (F.).
Behrend (R.), Löslichkeit v. Doppelverbb. 818.
Behrend (R.) u. König (E.), Alkylderivv. d. Hydroxylamins 458.
Behrend (R.) u. Nissen (D.), o-Chlorbenzaldoxime 44.
Behring, Untersuchungsergebnisse betreffend des Streptococcus longus 722.
Beilby (G. T.), Fabrikation v. Cyaniden 983*.
Bein (W.), Überführungszahlen in Salzlsgg. 27.
Bentley (W. B.), siehe: Jackson (C. L.).
Bentz (E.), siehe: Watson (W.).
Berend (L.) u. Thomas (E.), Ketone d. Chinolinreihe 719.
Berg (A.), Chlorderivv. d. Isobutylamine 163. — Einw. v. alkoholischem Natron auf Chlordiamylamin u. Chlordiisobutylamin 458. — Darstellungsweise d. Cyanamide 459.
Bergé (A. H. J. B.), siehe: Stein (E. A.).
Berghe, siehe: van den Berghe.
Berlinerblau (J.), Darst. v. p-Phenetol- u. p-Anisolcarbamid 952*.
Bernthsen (A.), m-Amidodialkyl-o-toluidine 968.
Berlioz (F.) u. Trillat (A.), Eigenschaften d. Formaldehyds 457.
Bernstein (J.), Sauerstoffzehrung in d. Geweben 249.
Bernthsen (A.), Ammoniumbasen d. Phenylakridins 169.
Berthelot, Neue Beobachtungen über die kalorimetrische Bombe 443. — Verbrennungswärme d. Glykols. 731. — Fixierung des atmosph. N durch Mikroben 1020.
Berthelot u. André (G.), Gärung d. Blutes 721. — Kiesels. in d. Pflanzen 748. — Absorptionsvermögen d. Ackererde u. Fixierung v. Ammoniaksalzen u. Phosphaten durch Humins. 880.
Berthelot u. Matignon, Verbrennungs- u. Bildungswärme d. Alkohols, d. Ameisens. u. Essigs. 65. — Verbrennungswärme gechlorter Verbb. 565. — Glyoxyls. 565. — Bildungswärme d. Hydrazins u. d. Stickstoffwasserstoffs. 924. — Bildungs- u. Verbrennungswärme d. Nitrobenzole 924. — Verbrennungs- u. Bildungswärme d. Alkohols, d. Ameisens. u. Essigs. 924.
Bertin-Sans u. Moitessier (J.), Einw. v. Säuren auf Blut 83.
Bertram (J.), Darst. d. beiden isomeren Monomethyläther d. Protocatechualdehyds 767*.
Bertram (J.) u. Walbaum (H.), Lavendelöl u. Bergamottöl 220.
Bertrand (G.), Zus. d. Pflanzengewebes 246.
Besana (C.), Schafmilch 876.
Besemfelder (E.), Reagensrohr zur Hervorrufung v. Zonenreaktionen 53. — Siehe: Rapp (G.).
Besson (A.), Zers. d. ammoniakalischen Phosphorpentachlorürs durch Wärme 150. — Phosphorbromnitrid 203.
Bettendorff (A.), Erden d. Cerium- u. Yttriumgruppe 393.
Bettink (H. W.), Freie Säure in sauer reagierenden Metallverbb. 53.

Bevan, siehe: Cross.
Bial (M.), Diastatische Wrkg. d. Blut- u. Lymphserums 82. — Das diastatische Ferment d. Blutes 1021.
v. Bibra (A.), Verunreinigung d. Zimmerluft durch salpetrige Säure als Prod. d. künstlichen Beleuchtung 802.
Biel (J. F.), Meteorstein v. Indarh 887.
Biernacki (E.), Mageninhaltsunters. 62. — Magenverdauung u. Mundspeichel 1027.
Bietrix (A.), Dibromgalluss. 320 — Äther d. Galluss. u. Dibromgalluss. 575.
Bigelow (W. D.), siehe: Mac Elroy (K. P.).
Billitz (G.), Verfälschungen v. Stracchino u. Gorgonzolakäse 103.
Biltz (E.), Chloroformium medicinale Pictet 1032.
Biltz (H.), Jodwasserstoffadditionsprodd. d. Nitrile 781. — Gasdichte d. Halogenwasserstoffss. 822.
Bischler (A.), Entstehung einiger substituierter Indole 713. — Neue Synthese von Pyrazolonderivv. 1068.
Bischler (A.) u. Barad (D.), Phenmiazinderivv. 973.
Bischoff (C. A.), Piperazingruppe 974.
Bischoff (C. A.) u. Hausdörfer (A.), Derivv. d. Anilido- u. o-Toluidoessigs. 466. — Paratolylglycin 466. — Derivv. d. Naphtalidoessigss. 467. — Derivv. d. α-Amidopropions. 468.
Bischoff (C. A.) u. Mintz (N.), Derivv. d. α-Amidonormalbutters. 469. — Anilidoisobutterss. 469. — Toluidoisobutterss. 470. — Derivv. der α- u. β-Naphtalidoisobutters. 471.
Bischoff (C. A.) u. Trapesonzjanz (Ch.), Monoacipiperazine 973.
Bishop (S. E.), Kilauea 671.
Bistrzycki (A.) u. Cybulski (G.), Phtalamidone 322.
Bistrzycky (A.) u. Ulffers (F.), Diacyl-o-diamine 321.
Bitter (H.), Festigung v. Versuchstieren gg. die Toxine d. Typhusbacillen 662.
Bitter (R.), Bakterienfeindliche Stoffe tierischer Organe 722.
v. Bittó (B.), Reaktion d. Aldehyde u. Ketone mit aromatischen Nitroverbb. 60.
Blaekshear (Ch. C.), Sulfonaphtaleïne 1019.
Blank (P.), Derivv. d. Trimethylenchlorobromids 897.
Blass (E.), siehe: Geigel (R.).
Blattner (N. G.), Best. d. Alkalinität d. Hypochlorite 182.
Blau (F.), α-β-Dipiperidyl 177. — Best. d. Stickstoffes in organ. Substanzen 266.
Bleichsteiner (F.), Magnesit 491.
Blümcke (A.), Geometrische Darst. d. Isothermenflächen v. Gemengen v. mehr als 2 Stoffen 388.
Blum (F.), Thymolglykurens. 173.
Blum (L.), Bleigehalt d. Glaswolle 420. — Absorptionsapp. zur Best. d. Schwefels im Eisen 423.
Boddé (H.), Milchunters. 62.
Bodewig (A.), siehe: Paal (C.).
Bodländer (G.), Verh. d. Molekularverbb. bei d. Auflsg. 389. — Entstehung v. Melilith beim Brennen v. Portlandcement 1036.
Bödtker (E.), Harnstoffbestimmungsmethode v. K. A. H. Mörner u. J. Sjöqvist 809.
Bömer (M.), Haselhoff (E.) u. König (J.), Schädlichkeit v. Sodastaub u. Ammoniakgas auf d. Vegetation 99.
Boeris (G.), siehe: Angeli (A.).
Börner (B.), Bestandteile d. Blüten v. Arnica montana 620.
Böttiger, Trional als Hypnoticum 927.
Bohm (W. D.), Apparate zum Auslangen v. Erzen für d. Abscheidung v. Gold u. Silber 431*.
Bohr (Ch.), Abscheidung v. Sauerstoff in d. Schwimmblase d. Fische 335.
Bohr (Ch.) u. Henriquez (V.), Respiratorischer Gaswechsel 249. 536.
Boinet u. Silberet, Ptomaine im Harn 929.
du Bois-Reymond (R.) u. Thilo (J.), Wrkg. d. Hydrazine auf Organismen 659.
Bokorny (Th.), Algenvegetation 80. — Ernährung grüner Pflanzenzellen mit Formaldehyd 80.
Bone (W. A.), siehe: Lean (B.).
Bonnier (G.), Einfl. d. elektrischen Lichtes auf die Struktur krautartiger Gewächse 834.
Bornträger (A.), Saures weinsaures Kalium als Ausgangspunkt für die Acidimetrie u. Alkalimetrie 131. — Titrierung d. Milchzuckers nach Fehling-Soxhlet 135. — Gerichtlicht-chem. Weinanalyse 271. — Best. d. Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet 272.
Bosshard (E.), Sauerquellen v. St. Moritz 1039.
Bossi (A.), siehe: Nietzki (R.).
Bott (J. E.), Darst. v. Ferrobronze 983*.
Boucherie (M.) u. Leconte (J.), Verfälschung v. Butter durch Margarine 369. 584.
Bourgougnon (A.), Kondensierte Milch 62.
Boutmy (H.), siehe: Nencki (M.).
Boutroux (L.), Brotgärung 76.
Bouveault, Konst. d. Camphers 327.
Bradley (W. P.) u. Dains (F. B.), Einw. v. Acetylchlorid auf o-Hydroxyaldehyde 462.
Bräutigam (W.), Bildg. d. Dextrans 648.
Brandel (J.) u. Tappeiner (N.), Ablagerung v. Fluorverbb. im Organismus nach Fütterung v. Fluornatrium 537.
Brandes (W.), Kreosot u. Guajakol 837.

Braun (L.) u. Ebert (R.), Disulfhydrate u. Dirhodanate d. Naphtalins 784.
Brauns (R.), Chlor- u. Bromzimmtaldehyd 285. — Hauyn in d. Bimssteinsanden d. Umgegend v. Marburg 844.
Braunschweig (R.), Camphers. 290. — Ester d. Camphers. 291.
Brenzinger (K.), Cystin u. Cysteïn 161.
Bretschneider, Verfälschung v. Futtermitteln durch Steinnufs 298.
Breustedt, Weizen- u. Kartoffelanbauverss. 888°.
Bridge (J. L.), Äther d. Chinonoxims 473.
Bridgman (H. L.), App. zum Mischen u. Verteilen v. Erzproben 264. — Maschine zum Probenehmen v. Erzen 264.
Brieger u. Ehrlich, Übertragung von Immunität durch Milch 52.
Brieger u. Wassermann, Künstliche Schutzimpfung v. Tieren gg. Cholera asiatica 878. — Auftreten v. Toxalbuminen beim Menschen 927.
Briem (H.), siehe: Strohmer (F.).
Brissonnet, Atropin und seine Isomeren 577.
Brochet (A.), Einw. v. Chlor auf d. Alkohole d. fetten Reihe 287. — Die bei d. Dest. d. Boghead erhaltenen leichten Öle 679.
Brooke, Simpson, Spiller u. Green (A. G.), Darst. v. neuen Basen u. Azofarbstoffen daraus 687*.
Brookes (A. G.), siehe: Read, Holliday u. Söhne.
Browman (A.), siehe: Selwyn (A.).
Brown (C.) u. Walker (J.), Elektrolytische Synthese zweibasischer organ. Säuren 511.
Brown (D. H.), Best. v. Kupfer u. Nickel in Erzen u. Hüttenprodd. 186.
Browne (D. H.), Silicium im Giefsereiroheisen 816.
Browning (P. E.), Trennung u. Nachw. v. Strontium u. Calcium 552.
Brühl (J. W.), Terpene 290. 291. — Trimethylen 318. — Einw. v. Natrium u. Kohlens. auf Antipyrin 318. — Camphen u. Camphers. 328. — Dipropargyl und Benzol 707.
Brümmer, Saatfurche 856°. — Saatkartoffeln 888°.
Brunck (O.), Derivv. d. Diphenylparaphenylendiamins 779.
de Bruyn (C. A. L.), Hydroxylamin 209. — Methyl- u. Äthylalkohol als Lösungsmittel 698.
Bucherer (A. H.), Bildg. v. Schwefelaluminium 507.
Buchner (G.), Härtung u. Konservierung d. Bausteine 1006.
Buchner (H.), Physiologie d. Blutserums u. d. Blutzellen 92. — Einfl. d. Lichtes auf Bakterien 224. 619.
Budde (V.), Verunreinigung d. Luft in bewohnten Räumen 727.
Budenberg (C. F.) und Heys (W. E.), Komprimierte Gase 137.
Büsscher (H.), Einw. v. Furoin auf o-Diamine 711.
Buisine (A.) u. (P.), Anw. d. gerösteten Pyrits zur Darst. v. Eisensalzen 337.
Bulowsky (A.), Die schädlichen Bestandteile d. Gummisachen 802.
Bunge (G.), Aufnahme d. Eisens in den Organismus d. Säuglings 486. — Eisengehalt d. Leber 487.
Bunte (H.), Wertbest. d. Kohle 606. — Naphtalin u. Benzol im Leuchtgas 1004.
Burgemeister (A.), Gasapparat 20.
Busch (M.), Keto- und Thiochinazoline 720.
Busch (M.) u. Klett (M.), Cinnolinderivv. 720.
Busz (K.), Skorodit v. Lölling 665. — Pyrargyrit v. Mexico 665. — Anatas v. Bourg d'Oisans 665. — Diopsid v. Achmatowsk 665. — Schwefel v. Milo 665. — Schwefel v. Roisdorf 665. — Schwefel v. Bassick 666. — Schwefel v. Conil 666. — Siehe: Laspeyres (H.).
Buttersack, Desinfektionslehre 580.

Cabot (G. L.), Flammenlose Verbrennung v. natürl. Gas 1067.
Callendar (L.), Platinpyrometer 385.
Calmette, Gift v. Naja tripudians 255.
Cameron (Ch. A.), Farbe d. Milch 1023.
Campani (R.), Extraktion v. Jod aus natürlichen jodhaltigen Wässern 861.
de Candolle (C.), Einfl. d. ultravioletten Strahlen auf die Blütenbildg. 798.
Candy (F. P.), Schmutzwässer 982*.
Cannizzaro (S.) u. Gucci (P.), Derivv. d. Photosantons. 869.
Cantor (M.), Chemie der Akkumulatoren 1059.
Cap-Kupfercompagnie Limited, siehe: Nicholls (T. D.).
Carbonelli (C. E.), Lösungsgeschwindigkeit 439.
Carcano (L.), Best. d. Stickstoffs u. d. Eiweifsstoffe in Milch u. Milchprodd. 56.
Carles (P.), In welchem Zustande kommt d. Phosphors. im Harn vor? 88.
Carlson (M.), Säuren aus dem Dicyanhydrin d. Benzoylacetons 741.
Carnot (A.), Unters. v. Knochen auf Fluor 87. — Zus. fossiler Knochen 495.
Caro (N.), Oxyaurine u. Oxyaurincarbonss. 744.
Carrara (G.), Thioharnstoff 39. — Bildg. d. Methyläthylsulfins u. Methyläthylsulfids 209. — Molekulargewicht u. Brechungsvermögen d. Wasserstoffsuperoxyds 505.

Carrick (J. T.), Kondensationsprod. von Benzaldehyd u. Cyanessigsäureäther 41.
Carson, siehe: Curtis.
Casali (A.), Getrocknetes Blut als Düngemittel 121.
Cassella (L.) & Co., Darst. v. Disazo- u. Tetrazofarbstoffen aus d. Diamidonaphtalin-β-disulfos. 279*. — Darst. v. Triphenylmethanfarbstoffen 384*. — Darstellung v. Azofarbstoffen durch Kombination v. einem Äquivalent Diamido-α-naphtalindisulfos. mit ein oder zwei Äquivalenten p-Nitrodiazobenzol 951*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure 1086*.
Cassirer (H.), o-Cyan- u. o-Nitrobenzylchlorid 900.
Cathelineau, Toxikologische u. physiologische Experimentalunterss. üb. Quecksilberchlorid 97.
Cathrein (J.), Darst. v. Seife unter Anw. v. Mineralöl 951*.
Causse (H.), Acetonresorcin 319.
Causse (H.) u. Bayard (C.), Antimonite d. Pyrogallols 868.
Cavazzani (E.), Cerebrospinalfl. 874.
Cazeneuve (P.), Neue Derivv. d. Amethylcamphonitroketons 175. — Färbevermögen d. Amethylcamphonitroketons 176. — Umwandlung v. Galluss. in Pyrogallol 212. — Unbeständigkeit d. Carboxyls in dem Säurephenolen 406.
Cazeneuve (P.) u. Nicolle (A.), Rk. d. Eisensulfats 121.
Cesàro (G.). Galenit 493.
Chabrié, Neue Albuminoidsubstanz d. menschlichen Blutserums 334.
Chabrié (C.), Durchgang gelöster Substanzen durch Mineralfilter u. Kapillarröhren 348.
Chadbourne (A. P.), Tropacocaïn 747.
De Chalmot (G.), Kondensationsprodd. v. Furfurol mit Basen 522. — Siehe: Günther (A.).
de Chardonnet (H.), Vorbehandlung zu nitrierender Cellulose 1088*.
Chancel (F.), Darst. u. Reinigung d. Propylamine 317. — Einw. v. Oxaläther a. Propylamin 318. — Propylamidoessigs. 318. — Propylharnstoff 459.
Chaplin (E. M.), Einige Hydrazide der Camphers. 717.
Chassevant (A.), Lithiumdoppelchloride 393.
Chelussi (J.), Quarzporphyre vom Mte. Mesma 934.
Chemische Fabrik auf Aktien, Darst. v. Piperazin 1056*.
Chenshall (W. u. W. F. S.), Festmachen v. Mineralölen 1013*.
Chenel (L.), Best. v. Stickstoff 184.
Cherix (C.), Volumetrische Best. der an Alkalien gebundenen Schwefels. 181.
Chiappe, Nachw. v. gelben Farbstoffen in Nahrungsmitteln 427.
Chiussi (A.), siehe: Angeli (A.).
Choay (E.), siehe: Béhal (A.).
Chorley (J. C.), Analyse einer Schlacke v. metallischem Aussehen 232. — Siehe: Smith (W.).
Chorley (J. C.) und Ramsay (W.), Trockene Dest. v. Holz 239.
v. Chroustschoff (K.), Ein paläozoisches Leucitgestein 263.
Church (A. H.), Turacin 88.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Konst. der in d. Cotorinde enthaltenen Substanzen 527. — Derivv. d. Hydrochinons, Resorcins u. Phloroglucins 707. — Einw. kaustischer Alkalien a. d. Dioxymethylengruppe im Isosafrol 708.
Ciamician (G.) u. Zanetti (C. U.), Molekulargewicht d. Peptone 47.
Claisen (L.), Einw. v. Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigester 207. — Konst. d. Acetessigäthers u. der sogen. Formylverbb. d. Säureäther u Ketone 208. — Kondens. des Acetaldehyds mit Aceton 1068.
Clark (J.), Trennung v. Arsen, Antimon u. Zinn 132. — Best. v. Chrom in Ferrochrom u. Stahl 425.
Clarke (F. W.), Tschermak's Theorie der Chloritgruppe 492. 669. — Ptilolith 494.
Clarke (F. W.) u. Schneider (E. A.), Konst. einiger Glimmer u. Chlorite 375.
Claus (A.), V. Meyer u. die Oxime 45. — Chinaalkaloide 113. 871. — Oxime fettaromatischer Ketone 473. — Alkyl- u. Alkylenderivv. d. Cinchonins. 480. — Die quaternären Ammoniumbasen der Chinolinreihe 526.
Claus (A.) u. Beck (L.), Nitrierung und Bromierung d. p-Brom-o-toluyls. 42.
Claus (A.) u. Stavenhagen (M.), (3-3)- u. (2-6)-Dichlorbenzoëss. 71.
Claus (A.) u. Weil (A.) Dibrombenzoësäuren 42.
Cleve (P. T.), 1,2-Dicyannaphtalin und 1,2-Naphtalindicarbons. 717. — Monochlornaphtalinsulfoss. 718. — 2:1:7-Chlornitronaphtalinsulfos. 718.
Clowes (F.), Sicherheitslampe 21. — Entdeckung v. Benzolindampf in d. Luft 193.
Clymer (L. S.), Schwefelbest. nach verschiedenen Methoden 544.
Cohen (E.), Meteoreisen 1040.
Cohn (R.), Auftreten acetylierter Verbb. nach Darreichung v. Aldehyden 749. 836.
Cohnstein (W.), Einfl. einiger edlen Metalle auf die Nierensekretion 337.
Coleman (J. B.), Eine verbesserte Form d. Pfeifenthondreiecks 18.

Coleman (J. B.) und Granger (J. D.), Maßanalytische Best. von Calciumphosphat 57.
Collan (U.), Autokatalyse 442.
Collie (N.) u. Myers (W. S.), Darst. v. Pyridinderivv. 863. 719.
Collin (C. A.), Darst. eines blauen Farbstoffes aus Sumachtannin 383*.
Collins (H. F.), Mineralien v. Torreo 593.
Collins (J. H.), Pinit v. Breage 592.
Colson (A.), Eine begrenzte Rk. 1066.
Combes (A.) u. Le Bel, Sekundärer Hexylalkohol aus Mannit 451.
Conn (H. W.), Isolierung eines „Lab"-Fermentes aus Bakterienkulturen 723.
Conrad (M.), Isarabins. 647.
de Coppet (L.), Temperatur d. Dichtigkeitsmaximums wss. Lsgg. 956.
Corselli (G.), siehe: Minunni (G.).
Cosineru (C.), Darst. eines hellfarbigen albumin- u. globulinhaltigen Prod. aus Blut 768*.
Cossa (A.), Basische Platinverbb. 894.
Costa (T.), Molekularrefraktionsvermögen d. Carbylamins u. d. Nitrile 23.
Cousin (H.), Homobrenzkatechin 462.
Couturier (F.), Pinakon u. seine Derivv. 510.
Crafts (J. M.), Trennung der Xylole 39.
Cramer (E.), Flüchtigkeit d. Kieselsäure 504.
Crato (E.), Assimilation u. Sauerstoffausscheidung 620.
Cremer, Fütterungsversuche mit neuen Zuckerarten 884.
Cremer (M.) u. Ritter (A.), Phloridzindiabetes beim Huhn u. Kaninchen 659.
Crobaugh (F. L.), Verunreinigung von Zink 940.
Cronheim (W.), Algierwein 604.
Crookes (W.), Die Flamme vom brennenden Stickstoff 202.
Cross u. Bevan, Rk. d. Lignocellulosen 401.
Cross (W.) u. Eakins (L. G.), Ptilolith 494.
Crossley (A. W.), Optisches Verh. des Dulcits 646.
Crowther (W. u. J.), Mittel, um Tanninlsgg. vor Gärung oder Verwandlung in Galluss. zu schützen 767*.
Cuénot (L.), Respiratorischer Wert des Hämocyanins 483.
Cunnigham (D.), Cholerakommabacillen 77.
Curci (A.), Verh. der Xylole im Organismus 538.
Curtis (C. H.) u. André (G. G.), Explosivstoffe 279*.
Curtis u. Carson, Wrkg. d. Baumwollsamenmehles auf die Rahmbild. d. Milch 590.
Cybulski (G.), siehe: Bistrzycki (A.).
Daccomo (G.), Dithiocarbonss. 827.
Daccomo (G.) u. Tommasoli (P. L.), Ein Verdauungsferment in Anagallis arvensis 532.
Dafert (F. W.), Wesen, Aufgaben und Hilfsmittel d. Agrikulturchemie 856°.
Dahl (E. W.), Darst. v. Bleiweiß 1016*.
Dahl & Co., Darst. gemischter Azofarbstoffe aus Thioxylidinsulfosäure 191*. — Darst. neuer Zwischenprodd. d. Indulinschmelze 856*.
Dahmen (M.), Bakteriologische Wasserunters. 224.
Dains (F. B.), siehe: Bradley (W. P.).
Darzens (G.) u. Dubois, Sulfocyanresorcin 320. — Dijodresorcinmonosulfos. 779.
Dathe (E.), Strahlsteinschiefer in d. Gneißformation d. Eulengebirges 935.
Davis (C. E.), Stickstoff im Kohlengas 342. — Prüfung d. Leuchtkraft v. Kohlengas 682.
Dawson (G.), siehe: Selwyn (A.).
Day (D. T.), Mineralausbeute d. Vereinigten Staaten 379.
Day (J. O.), Legierungen zum Anstrich auf Eisen 983*.
Deecke (W.), Geologie v. Unteritalien 301. 302. — Granitstock des Elsässer Belchen 847.
Deiss (E.), Analyse der Seife 949.
Delacroix, siehe: Prillieux.
Delahousse, Emulsion des schweren Steinkohlenteeröls 1035.
Delépine, Alkoh. Ammoniaklsgg. 31.
Delisle (A.), Thetincarbonss. 648.
Delisle (A.) u. Schwalm (A.), Organ. Schwefelverbb. 900.
Dell'Erba (L.), Sodalith-Pyroxen-Sanidinit 1036.
Demuth, Die zur Ernährung d. Menschen nötige Eiweißmenge 1078.
Denigès (G.), Nachweis d. Phosphors 548. — Konservierung v. m-Phenylendiaminlsgg. 557. — Abscheidung der Eiweißstoffe d. Milch 559. — Sulfite d. Zinks, Mangans u. Kadmiums 569.
Deroide (E.), Maßanalytische Best. der Harns. im Harn 270.
Derrick (W. H.), siehe: Rennie (H. W.).
Desch (C. H.), siehe: Meldola (R.).
Desgrez, siehe: Béhal.
Desvignes, siehe: Béhal.
Detmer (W.), Intramolekulare Atmung d. Pflanzen 246.
D'Hont (F.), Fälschungen in Belgien 728.
v. Dienheim (Th.), Darstellung v. BaO_2 1015*.
Dieterich (E.), Prüfung von Schweinefett 274. — Oleum Hyoscyami concentratum 373. — Darst. v. Cantharidin u. Spanischfliegenpflaster 373.

Diller (J. S.), Glimmerperidotit v. Kentucky 842.
Dixon (A. E.), Isomerie d. Thioharnstoffe 173. — Einw. v. Brom auf Allylthiocarbimid 211. — Chemie d. Verbb. v. Thioharnstoff u. Thiocarbimiden mit Aldehydammoniaken 403. — Isomerie unter den substituierten Thioharnstoffen 478. — Einw. v. Brom auf Alkylthiocarbimid 707.
Dobbie (J. J.) u. Lauder (A.), Corydalin 220. 481.
Dobbin (L.) u. Walker (J.), Halogenadditionsprodd. v. Salzen organ. Basen 571.
Döbner (O.), Wechselseitige Übergänge zwischen d. Fettreihe u. Benzolreihe 66.
Dölter (C.), Verss. an dimorphen Mineralien 124.
Dörnberger (E.), Luft in Krankenzimmern 99.
Dollfus (W.), Konfiguration v. Aldoximen 324. — Konfiguration v. γ-Ketoximss. 324.
Donath (E.), Festmachung u. Verscifung d. Erdöls 143. — Metallener Innenrückflufskühler 242.
Donath (F.) und Eichleiter (F.), Veraschung v. Zuckerfabrikaten nach den Verf. v. Alberti u. Hempel 59.
Dorp, siehe: van Dorp.
Doss (B.), Pseudobrookit, Hämatit und Anhydrit 666.
Dragendorff (G.), Fälschungen in Rufsland 584.
Drechsel (E.), Neue Rk. gewisser Xanthinkörper 649.
Drechsel (E.) u. Krüger (Th. R.), Lysin 720.
Dreser (H.), Wrkg. d. Pilocarpins 336.
Drossbach (G. P.), Elektrolytische Kupferbest. 186.
Duboin (A.), Künstl. Darst. d. Leucits 258. — Künstl. Darst. v. Nephelin 375.
Dubois, siehe: Darzens (G.).
Duclaux (E.), Rkk. d. Spermins 489. 1027. — Antiseptische Wrkg. d. Ameisens. 924.
Dudley (W. L.), Farben u. Absorptionsspektren dünner Metallschichten und glühender Metalldämpfe 23.
Düll (G.), Bierextrakt 764.
Dufourt, siehe: Morat.
Dufton (S. F.), Hydrazine d. Chinolins 915.
Duncan (C.) u. Hoppe-Seyler (F.), Diffusion v. Sauerstoff und Stickstoff in W. 774. — Respiration der Fische 799.
Dunlap (F. L.), siehe: Freer (P. C.).
Dunstan (W. R.), Cyanide v. Zink und Quecksilber 702.
Dunstan (W. R.) und Dymond (T. S.), Existenz v. zwei Acetaldoximen 38. 355.
Dupont, Darst. v. Methylbenzoylanilid 323.
Dymond (T. S.), siehe: Dunstan (W. R.).
v. Dzierzgowski (S.) u. v. Rekowski (L.), Fll. bei niederer Temperatur abzudampfen 226. — Umwandlung v. Nährstoffen durch die Diphtheriebacillen 922.

Eastwick (A. T.), Best. v. Schwefel in Eisen und Stahl 423.
Eakins (L. G.), siehe: Cross (W.).
Ebert (R.), siehe: Braun (L.).
Ebstein (W.), Pentaglykosen im menschlichen Organismus 483. — Pentaglykosen im menschlichen Harne 655.
Ebstein (W.) u. Nicolaier (A.), Experimentelle Erzeugung v. Harnsteinen 255.
v. Eckenbrecher (C.), Anbauverss. der deutschen Kartoffelkulturstation 888*.
Eckenroth (H.), Gewichtsanalytische Titerstellung d. Normalss. 54. — Tetrachlorkohlenstoff 106.
Eckstein (F.), Anilin u. Acetaldehyd 476.
Edkins (J. S.), Veränderung d. Caseins durch Pankreas- u. Labextrakt 95.
Edwards (A. M.), Mkr. Unters. d. Infusorienerden von der nordamerikanischen Küste d. stillen Oceans 754.
Edwards (V.), Best. d. Stickstoffes 56. 131.
Egeling (C. G.), Kolorimetrische Best. d. Salpeters. im Trinkw. 56.
Ehrenberg (A.) u. Purfürst (C.), Aknitin 219.
Ehrlich, siehe: Brieger.
Ehrmann (E.), Fortschritte in d. Industrie d. Farbstoffe im Jahre 1891 142.
Eibner, Anhydrovaleraldehydanilin 497.
Eichengrün (A.), Krystallographische Beziehungen einiger Bromderivv. d. Anhydroecgonins 644. — Siehe: Gräbe (C.).
Eichleiter (F.), siehe: Donath (E.).
Eichstädt (F.), Darst. v. Kalium- u. Natriumhydroxyd u. -carbonat 845*.
Eisenlohr (L.), siehe: Pfeiffer (L.).
Eitner (P.) u. Krafft (F.), Tricyanidbildg. aus Nitrilen u. Säurechloriden 302.
Ekenberg (M.), Apparate für fraktionierte Dest. 385. — Verss. mit d. Zentrifugalemulsor 689.
Eliasberg (J.) und Friedländer (P.), Kondensationen d. o-Amidobenzaldehyds 166.
Elkeles (G.), Cineols. 525.
Ellerhausen (F.), Behandlung von Sodrückständen 278*.
Ellinger (A.), siehe: Marckwald (W.).
Elmore (W.), siehe: Smith (W.).
v. Elterlein (A.), Erzlagerstätte d. Schneebergs bei Mayrn 126.
Embden (H.), Alkaptonurie 800.
Emich (F.), Verh. d. Stickoxyds in höherer Temperatur 568.
Emmens (S. H.), Neue Nickelmineralien 754.
Emmerich (R.), Best. d. Wandfeuchtigkeit 98. — Oxychinaseptol 117. 371. — Best. d. Wandfeuchtigkeit 230.

v. Engel (R.), Aceton unt. physiologischen u. pathologischen Verhältnissen 368.
Engelhardt (A. B.), Hyänanchin 364.
Ephraim (J.), Amidoderivv. d. Chinolins 746.
Erdélyi (J.), Nachweis fremder Fette in d. Butter 761.
Erdmann (H.), Darst. v. p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd 64*. — Darst. v. m-Amidobenzaldehyd-p-sulfos. aus m-Nitro-p-chlorbenzaldehyd 64*. — Eigenschaften u. Derivv. d. p-Chlor-m-nitrobenzaldehyds 71. — Kaukasisches Erdöl 383. — Darst. u. Nitrierung des o-Chlorbenzaldehyds 1070. — Darst. v. o-Chlortoluol 1069.
Erlenmeyer, jun. (E.), Phenylbrenztraubens. u. Phenylglycids. 651.
Ernert (A.), Darst. v. Salol 104*.
Erouard (A.), Konzentration v. Salpeters. u. zur Gewinnung hochgradiger Salpeters. aus den bei der Nitrierung organ. Substanzen abfallenden Mischss. 343*.
Errera (G.), Camphergruppe 913.
v. Esmarch (E.), Wasserfiltration 97.
Essner (J. Ch.), Eisenw. „de Roufaque" 595.
Etard (A.), Analyse d. Chlorophyllauszüge 79.
Evans (P.), Kondensation v. β-Diketonen mit Harnstoff u. Thioharnstoff 866.
Ewan (Th.), Absorptionsspektra einiger Kupfersalze in wss. Lsg. 346.
Ewan (Th.) u. Ormandy (W. R.), Dampfdrucke v. Lsgg. 957.
Ewell (E. E.), Kohlehydrat der Kaffeebohne 1019.
Eykman (J. F.), Refraktometrisches 921.

Faber, Wrkg. d. Hydrastinins 365.
Fabris (L.), Nachw. v. Atropin 60.
Fabris (G.), siehe: Villavecchia (V.).
Fahnehjelm (O. B.), Darst. v. Gasglühkörpern 280*.
Fahrion (W.), Hübl'sche Jodadditionsmethode 190. 811.
Fairfax (J. S.), Darst. plastischer Massen aus geschwefelten Ölen u. Pyroxylin zum Überziehen v. Geweben, Papier, Leder etc. 312*.
Fairley (T.), Unreinheiten im Steinkohlengas 239.
Falières, siehe: Barthe.
Falk u. Oppermann, Grauwerden von Wurst und Käse 1028.
Falk (F.) u. Otto (R.), Entgiftende Vorgänge im Erdboden 225.
Fanta (F.), Fabrikation von Sauerstoff 136.
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co, Darst. v. stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Alizarinreihe 192*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen 192*. — Darst. v. direkt färbenden gemischten Disazofarbstoffen aus Benzidin u. seinen Homologen mit Dioxynaphtalinmonosulfos. S. 192*. — Darst. echter Disazofarbstoffe für Druck u. Färberei 240*. — Darst. v. Triszazofarbstoffen 279*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-p-oxybenzoës. 279*. — Darst. echter Disazofarbstoffes für Druck u. Färberei 279*. 280*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Nitrosomonobenzylanilinsulfos. 280*. — Darst. eines Farbstoffes aus Alizarinbordeaux 343*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Alizarinreihe 343*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Analogen d. Alizarinbordeaux 344*. — Darst. v. Alizarincyanin 344*. — Darst. neuer roter basischer Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe 384*. — Darst. roter, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus einer Amidonaphtoldisulfos. 432*. — Darst. v. Oxydationsprodd. d. Alizarins u. seiner Analogen, sowie v. Schwefelsäureäthern ders. 432*. — Darst. v. Salicylsäureacetylamidophenylester 855*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidosulfobenzoës. 855*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzoës. 855*. — Darst. blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer sekundärer Disazofarbstoffe 855*. — Darst. eines blauen, direkt färbenden Disazofarbstoffs aus Tetrazoditolyl und Dioxynaphtalinmonosulfos. 856*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidoaniss. 887*. — Darst. v. künstl. Indigokarmin 919*. — Darst. eines blauen direkt färbenden Disazofarbstoffes aus Dianisidin 1016*. — Darst. eines neuen Pyrazolons aus Krotons. u. Phenylhydrazin 64*. — Darst. v. Acetylamido-(1)-phenyl-(8)-methyl-(5)-pyrazolon 104*. — Darst. beizenziehender Disazofarbstoffe aus Diamidosulfobenzid und ätherifizierten Oxyderivv. desselben 191*. — Darst. grüner, basischer Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe 887*. — Darst. v. m-Amidobenzaldehyd in wss., saurer Lsg. 919*. — Darst. v. Phenyldimethylpyrazolon 952*. — Darst. von Camphocarbons. aus Campher 1044*. — Darst. v. Triphenylmethanfarbstoffen 1056*. — Darst. v. Oxydationsprodd. des Alizarins 1056*. — Darst. v. Sulfoss. d. Alizarinbordeaux 1056*. — Darst. fuchsinroter Azofarbstoffe a. Dioxynaphtalinsulfoss. 1086*. — Darst. v. Disazofarbstoffen u. Tetrazodiphenoläthern 1086. — Darst. von Jodverbb. der Phenole 1087*. — Darst. v. hydroxylreichen Farbstoffen d. Alizarinreihe 1087*.
Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Darst. von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid 1085*. — Darst. direkt färbender gemischter Disazofarbstoffen aus Dehydrothio-m-xylidin 1086*.

Farnsteiner (K.), Kühl- u. Extraktionsvorrichtung 437.
Farrington (E. H.), Milchprüfung 274.
Fasbender (R.) u. Schoepp (R.), Ein alkaloidartiger Körper im Bier 238.
Faure (C. A.), Darst. v. Aluminiumchlorid 854*.
Fawsitt (Ch. A.), Vulkanisation v. Kautschuk 143.
v. Fedorow (E.), Eine merkwürdige Eigenschaft des Anorthits 376. — Krystallographische Resultate 1056°.
Fehrlin (H. C.), Verseifbare Ole aus Petroleum 239.
Fermi (C.), Mikroorganismen d. tryptischen Enzyme 76.
Ferratini (A.) u. Garelli (F.), Verh. d. Indols u. seiner Derivv. zum Raoult'schen Gesetz 524.
Field (E.), Chroms. 33.
Filsinger (F.), Pferdefett u. Haselnufsöl 104.
Fink (E.), Phosphopalladiumverbb. 395.
Fiquet, Einw. d. Aldehyde auf Cyanessigs. 328.
Firtsch (G.), Rumphit 1037.
Fischer (B.), Beurteilung des Koguaks 1034.
Fischer (B.), Sartori (A.) u. Runschke (G.), Fälschungen in Deutschland 231. 369.
Fischer (E.), Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Glukose 398.
Fischer (E.) u. Landsteiner (K.), Glykolaldehyd 647.
Fischer (E.) u. Schmidmer (E.), Aufsteigen von Salzlsgg. in Filtrierpapier 1060.
Fischer (E.) u. Stewart (A. J.), Aromatische Zuckerarten 648.
Fischer (F.), Beurteilung d. Feuerungen 682. 816. — Ein Wasser-Gutachten 876.
Fischer (O.), Orthodiamine 709.
Fischer (O.) u. Hepp (E.), Indulinbildg. 784.
Fischer (O.) u. Wreszinski (H.), Einw. v. Formaldehyd auf Orthodiamine 741.
Fischer (R.). Alkaloide v. Sabadilla 747.
Fischer (W.), Kohlenstoffreiche Zuckerarten aus Glukose 400.
Fischl (R.), Milchsterilisation 803.
Fiumi (J.), Apparate für Unterrichtszwecke 21.
Fjord (N. J.) u. Lunde (H. P.), Haltbarkeit d. Milch 804.
Flaum (M.), Einfl. niedriger Temperaturen auf d. Funktionen d. Magens 537.
Flawitzky (F.), Zusammenhang zwischen d. Formen d. Sauerstoff- u. Wasserstoffverbb. d. Elemente 498.
Fleischer (E.), Darst. v. Alkalialuminat 843*.
Fleischmann, Fettbest. in Milch 430.
Fleissner (F.), siehe: Lippmann (E.).
Fleury (G.), Best. d. Tannins 61.
Flint (E. R.) u. Tollens (B.), Bes. v. Pentosanen u. Pentosen 942.
Flocca, Speichel, Mikroorganismus 75.
Flückiger (F. A.), Asche der Kamala 118. — Verbreitung d. Alkaloide in den Strychnosarten 578. — Chinoidin 615.
Flügge (A.), Darst. einer konzentrierten nicht alkohol. Myrrhenharzlsg. 854*.
Fock (A.), Krystallographisch-chem. Unterss. 351. — Beziehungen zwischen Krystallform u. chem. Zus. 491.
Foehr, Eiserne Gefäfse für feuerflüssige Massen 856°.
Förster (F.), Chem. Verh. d. Glases 778.
Förster (O.), Wertbest. d. Thomasschlacken 938.
Förstner (H.), Das Gestein der 1891 bei Pantellaria entstandenen Vulkaninsel 935.
Foote (A. E.), Meteoreisen u. Auffindung v. Diamanten in demselben 756.
de Forcrand, Bildungswärme d. Natriumverbb. d. Resorcins u. Hydrochinons 147. — Dinatriumverbb. der 3 isomeren Dioxybenzole 200. — Konst. d. Pyrogallols 462. — Natriumbrenzkatechin 70. — Thermische Unterss. über d. Natriumpyrogallole 348. — Thermische Unters. d. Phenolfunktion 28. — Thermische Unters. über die basischen Alkoholate d. Erythrits 29. — Wärmewert der 3 Funktionen d. Orthophosphors. 960.
Formanek (E.), Einfl. heifser Bäder auf die Stickstoff- u. Harnsäureausscheidung beim Menschen 367.
Forssel (G.), Einw. d. Äthylendiamins auf Thioamide 322.
Forster, Einw. v. hohen Temperaturen auf Tuberkelbacillen 926.
Forti (D. C.), Weinhefe 141.
Fouqué (F.), Mineralien Santorins 931.
Fournier (H.), p-Diäthylbenzol 826. — Benzylpentäthylbenzol 826.
Fränkel (C.), Wasserversorgung 1062. — Nachw. v. Cholerabazillen im Flufswasser 1074.
Fränkel (S.), Glykogen 84.
Franceschi (G.), Mafsanalytische Best. d. Goldes 58 — Mafsanalytische Bes. d. Arsens. 549.
Franchimont (A. P. N.), Pentacetate d. Glykose 706.
Frank (B.), Thätigkeiten d. Wurzelknöllchen d. Leguminosen 621. — Dimorphismus d. Wurzelknöllchen d. Erbse 653. — Dimorphe Wurzelknöllchen d. Erbse 654.
Frankland (P. F.) u. Lumsden (J. S.), Zers. v. Mannit u. Dextrose 76.
Frankland (P. F.) u. Mac Gregor (J.), Vergärung v. Arabinose 532. 722.

Frech (F.), Ostalpine Gesteine 1038.
Fredericy (L.), Hämocyanin 334.
Freer (P. C.), Effusion d. Gase 392. — Rkk. mit Acetessig- u. Salicylsäureester 1018.
Freer (P. C.) u. Dunlap (F. L.), Verseifung substituierter Essigester 455.
Freinkel (M.), siehe: Kehrmann (F.).
French (A.) u. Stewart (W.), Gewinnung v. Gold, Silber u. Kupfer 687*.
Freudenberg (H.), Elektrolytische Trennung v. Metallen 671.
v. Freudenreich, Reifungsprozefs d. Emmenthaler Käses 228. — Durchlässigkeit d. Chamberland'schen Filter f. Bakterien 123.
Freund (E.), Vork. v. tierischem Gummi im normalen Blute 748. — Best. v. einfachsaurem Phosphate neben zweifachsaurem Phosphate im Harn 807.
Freund (E.) u. Töpfer (G.), Titriermethode für Chloride im Harn 757.
Freund (M.), Hydrastin 787.
Freund (M.) u. Josephy (W.), Alkaloide in d. Wurzel v. Corydalis cava 418.
Freundler (P.), Weinsäureäther 866.
Freyer (F.) u. Meyer (V.), Relative Siedepunkte anorgan. Halogenverbb. 563.
Friedburg (L. H.), Darst. v. saurem Calciumtartrat 38. — Alkyljodide 38. — Einw. v. N_2O_3 auf organ. Verbb. 46.
Friedel (C.), Percylit 843.
Friedheim (C.), siehe: Rosenheim (A.).
Friedheim (C.) u. Meyer (R. J.), Quantitative Trennung u. Best. v. Chlor, Brom u. Jod 545.
Friedländer (J.) Isovaleryliden-p-toluidin 408.
Friedländer (P.), siehe: Eliasberg (J.).
Friedländer (P.) u. Szymanski (St.), Nitrierung v. β-Naphtylamin 329.
Friedrich (K.), Metallbeizen 1005.
Friedrichs, siehe Greiner.
Fritzweiler (E.), siehe: Paal (C.).
Frühling (R.), Extraktbest. in Verschnittweinen 271.
Fuchs (F.), Verbrennungsofen 693.
Fuchs (O.), siehe: Zincke (Th.).
Fulton (H. B.), Best. d. spez. Gew. 18.

Gabriel (S.), Fluorgehalt der Knochen und Zähne 1045. — Stickstoffumsatz des Pflanzenfressers 1084.
Gabriel (S.) u. Michels (W.), Triamidopropan 897.
Gabriel (S.) u. Neumann (A.), Bildungsweise d. Oxazoline 410.
Gärtner (G.), Kreiselzentrifuge 769.
Gäss (F.), Nitro-β-naphtole 216. 479.
Gal (J.), Weicher Schwefel, der im Dampfzustande gehärtet ist 105.
Galberani (G.), Widerstandsfähigkeit d. Hämoglobins beim Fasten 836.
Gamaleia, Wrkg. der Fermente auf das Diphtheriegift 800.
Gardiner (M.), Kontaktmetamorphose bei New-Galloway 934.
Garelli (F.), siehe: Ferratini (A.).
Garros (F.), Neuorganisiertes Ferment d. Kirschgummi 573.
Gautier (A.) u. Landi (L.), Rückständiges Leben 85. — Produkte der vom lebenden Körper getrennten Gewebe u. Muskeln 85. — Prodd. d. rückständigen Lebens in d. Geweben 247. — Prodd. d. rückständ. Lebens 484.
Gautier (H.), siehe: Moissan (H.).
Gebauer, Blende in d. Carbonschichten der Domaine Kemenskaya 377.
Geelmuyden (H. Ch.), Best. d. Harnsäure 61.
Geerligs (H. C. P.), Melassebildende Bestandteile bei d. Rohrzuckerfabrikation 763.
Geigel (R.) und Abend (L.), Salzsäuresekretion bei Dyspepsia nervosa 801.
Geigel (R.) und Blass (E.), Acidität d. Magensaftes 51.
Genth (A.) und Penfield (S. L.), Mineralogische Beiträge 986.
Genth (F. A.), Penfieldit 670.
Genth (F. A.) und Penfieldt (S. L.), Mineralogische Beiträge 667.
Genvresse (P.), Neue Darst. der bromierten Fettsäuren 207. — Carbacetessigäther 571.
Georgi (M.), Verhütung d. Kohlenstaubexplosionen 136.
Geppert (J.), Kohlenoxydvergiftung und Erstickung 368.
Gérard (E.), Vegetabilische Cholesterine 287. — Umwandlung des Eiweifses des Harns in Propeptone bei d. Bright'schen Krankheit 658.
Gerdolle (H.), Feldversuchswesen in Lothringen 856°.
Gesellschaft für chemische Industrie, Darst. von Wolle und Seide grau bis schwarz färbenden Azofarbstoffen 951*.
Geyger (A.), Glykosurins. im Harn eines Diabetikers 658.
Gibson (F.), Zus. von Seew. 732.
Gigli (T.), Cantharidin 487.
Gill (A. H.), Eine verbesserte Pipette für Gasabsorptionen 19. — Best. d. Kohlensäure d. Luft 939.
Giltay (E.) u. Aberson (H.), Denitrifikation durch einen Spaltpilz 223.
Giltay (E.) und Aberson (J. H.), Prüfung v. Filtereinrichtungen 618.
Girard (A. Ch.), Düngemittel 879. 1076.
Glaser (C.), Eudiometrische Best. d. Sal-

peters. 424. – Best. v. Thonerdephosphat 758.
Glass (J.), Einfl. einiger Natronsalze auf Sekretion u. Alkaliengehalt d. Galle 655.
Glendinning (T. A.), siehe: Moritz (E. R.).
Glücksmann (C.), siehe: Přibram (R.).
Goessmann (C. A.), Fütterungsverss. mit Lämmern 920°.
Goldmann (F.), Losophan 836.
Goldschmidt (H.) und Zanoli (E.), Oxime d. Furfurols, Thiophenaldehyds u. Önanthols 705.
Goldschmidt (V.), zwei Hilfsapparate zum Goniometer 885. – Krystallzeichnen 1016°. — Graphische Krystallberechnung 1088°.
Goldschmiedt (G.), Laudanin 831.
Goldschmiedt (G.) u. Schranzhofer (F.), Papaverins. 831.
Gooch (F. A.), Laboratoriumsapparate 695. — Tiegel 1047.
Gooch (F. A.) und Grüner (W. H.), Jodometrische Best. v. Nitraten 548.
Gore (G.), Chem. Gleichgewicht in Elektrolyten 442. — Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Schwerkraft 729.
Goske (A.), Analyse von Dampfschmalz 945.
Gottlieb (R.), Wrkg. d. Pikrotoxins 837.
Goyder jun. (G.), siehe: Rennie (E. H.).
Grabau (L.), Darst. v. Aluminium durch Elektrolyse 855*.
Gräbe (C.) Dibiphenylenäthen 1072.
Gräbe (C.) u. Eichengrün (A.), Einw. d. Hitze auf Salicyls. 72. — Oxyketonfarbstoffe 72. — Verhalten der aromatischen Oxyketone gegen Schwefelsäure u. Ammoniak 73.
Gräbe (C.) und Lagodzinski (K.), Phenylanthranils. u. Akridon 169.
Graffenberger (L.), Unters. d. Fäces 660. — Milchfettbest. 760.
Graftiau (J.), siehe: Petermann (A.).
Grandmougin (E.). siehe: Witt (O. N.).
Granger, Krystallisiertes Quecksilberphosphid 447.
Granger (J. D.), siehe: Coleman (J. B.).
Grassi-Cristaldi (G.), Reduktionsprodd. d. Santonins 530. 834. — Einw. v. Chlorwasserstoff auf d. Santonone 871.
Green (A. G.), siehe: Brooke.
Gregor (G.), Best. d. Blaus. im Kirschlorbeerw. 630.
Gréhant, Absorptionsgesetz des Kohlenoxyds durch das Blut 873. — Best. des Grubengases 942
Greiner u. Friedrichs, Kohlensäurebestimmungsapparat mit automatischem Säurezufluſs 131.
Griepenkerl (J.), Vergleichung d. Bornylamins u. Fenchylamins 215.
Grierson (G. A.), Stärkeverdauung 1025.
Griesbach (H.), Blutgerinnung 334.
Griffiths (A. B.), Analysen englischer Käse 103. — Ptomaine einiger ansteckenden Krankheiten 222. — Neuer Bacillus im Regenw. 223. — Zus. des Chlorocruorins 247. — Ein neues Leukomain 419. — Farbstoff v. Micrococcus prodigiosus 533. — Pupin 536. — Ein Globulin im Blute d. Chitonen. 835. – Nervengewebe einiger Invertebraten 1022.
Grimaux (L.), Doppelsalze des Chinins 977. — Jodmethylate d. Chinins 418.
Grimaux (E.) und Arnaud (A.), Umwandlung von Cupreïn u. Chinin in homologe Basen 47.
Grimbert (L.), Saccharimetrischer Koeffizient d. Glykose 759.
Griner (G.), Isomerie in der Reihe mit C_6 286.
Griswold (L. S.), Wetzsteine v. Arkansas 845.
Gröger (M.), Neue Jodverb. d. Bleies 395.
Grönlund (Ch.), Neue Torulaart 531.
Gross (Th.), Zerlegbarkeit d. Schwefels 775.
Grosser (P.), Zinkitkrystalle v. Franklin 375.
Grossmann (J.), Eine neue Reaktion zur Best. v. Nitrit 184.
Gruber (M.), Einfl. d. Übung auf d. Gaswechsel 536.
Grüner (W. H.), siehe: Gooch (F. A.).
Grünfeld (A.), Mutterkornwrkg. 372.
Grützner (B.), Haltbarkeit titrierter Lsgg. d. Kaliumpermanganats 538.
Guareschi (J.), Cyanacetylamine 516.
Gucci (P.), Derivv. d. Phenylendiamins 868. — Spaltung der Phtalide durch Alkalien 1070. — Siehe: Cannizzaro (S.).
Gudeman (E.), Sonderbare Rk. des W. vom Niagarafluſs 732.
Guenez (E.), Arsencyanür 106.
Günther (A.), de Chalmot (G.) und Tollens (B.), Bildung v. Furfurol aus Glykurons. 705.
Günther (A.) und Tollens (B.), Fukose 515.
Guerbet, Darst. v. Camphols. 328.
Guérin (G.) und Thorion (H.), Ammoniummagnesiumurat 629.
Guichard, Best. d. Stärke u. Einw. verd. Säuren auf Cellulose 558.
Guillemin (G.), Mikroskopische Analyse v. Legierungen 450.
Guillot, Metallisches Blei in der Weins. 119.
Guinochet, Toxin d. Diphtheriebacillen 533.
Guldensteeden-Egeling (C.), Gerbsaures Chinin 557.
Gumlich, Ausscheidung d. Stickstoffs im Harn 93. 537.

Gundlach (G.), Kendlmühlfilz 1076.
Gundriser (R.), Kaffeesurrogat 804.
Gunning (J.), Zusammenhang zwischen chem. Konst. u. physiologischer Wrkg. 623.
Guntz, Einw. von Kohlenoxyd auf Eisen 34. — Vorkommen von Eisencarbonyl im Leuchtgase 34. — Eigenschaften d. Mangans 35.
Gustavson (G.), Einw. v. Zinkstaub und Alkohol auf Chlor-α-dibromhydrin 456.
Guttmann (O.), Explosivstoffe 143.
Guye (Ph. A.), Kritischer Koeffizient 347.

Haack (R.), „Festmachung" u. „Verseifung" d. Erdöls 143. — Oxydation u. Verseifung v. Erdöl 1012.
Haarmann u. Reimer, Darst. v. Vanillin aus Vanilloylcarbons. 768*.
Habermann (J.), Neue chem. Verss. u. Apparate 195.
Haegele (E.), Kondensationsprodd. d. Amidophenole 779.
Häussermann (C.) u. Beck (C.), Einw. v. Chlor auf o-Nitrotoluol 649.
Haffkine, Asiatische Cholera beim Meerschweinchen 724.
Halberstadt (E.), siehe Täuber (E.).
Hall (A. T.), Behandlung v. Abfalllaugen aus metallurgischen Prozessen 686*.
Hall (J.), siehe: The Clayton Aniline Company Limited.
Haller (A.), Bildungsweisen gewisser substituierter Imide 170. — Säurefunktion d. Camphers. 292. — Funktion d. Campersäure 328. — Alkylcyancampher 415. — Camphole u. Campher 1072.
Halliburton, Abscheidung v. Nucleoalbumin 874.
Hallopeau (L. A.), Best. des Peptons 637.
Hambly (F. J.), Nachw. v. Nickel u. Kobalt 186.
Hamburger (H. J.), Einfl. d. Atmung auf die Permeabilität d. Blutkörperchen 536. — Einfl. d. Alkalien u. Säuren bei d. Best. d. osmotischen Druckes mittels d. roten Blutkörperchen 698.
Hamburger (M.), Bestimmungsmethoden d. Extraktgehaltes im Malze 310.
Hamel Roos, siehe: van Hamel Roos.
Hammarsten (O.), Hämatoporphyrin im Harn 798.
Hammer (H.), Kresole 77.
Hammerich (H.), Carbaminsäurechloride der drei isomeren aromatischen Basen 169. — Tetrabenzyl- u. Tetra-p-tolyloxamid 170. — Einw. d. Silbercyanids auf d. Dibenzyl- u. p-Ditolylharnstoffchlorid 173.
Hammerschlag (A.), Best. des spez. Gew. d. Blutes 334.
Hampe (W.), Einfl. d. Arsens, Antimons u. Siliciums auf Kupfer 36.
Hanausek (E.), Erschöpfter Thee 584.
Hanausek (T. F.), Nachw. d. Saponinsubstanzen im Pflanzenkörper 633.
Handl (A.) u. Pribram (R.), Zähigkeit d. Fll. 147.
Handy (J. O.), Rasche Best. d. Phosphors in Eisen, Stahl u. Erzen 185.
Hankin (F. H.), Das Alexin d. Ratte 225.
Hansen (E. C.), Krankheiten im Biere 678.
Hantzsch (A.), Konfiguration d. Aldoximessigs. 323. — Oxime 353. — Oxime u. Hydrazone 410.
Hantzsch (A.) u. Miolati (A.), Beziehungen zwischen d. Konfiguration u. d. Affinitätsgrößen stereoisomerer Stickstoffverbb. 641.
Harker (J. A.), Umsatz v. Wasserstoff mit Chlor u. Sauerstoff 439.
Harley (V.), Verh. d. Zuckers im Blute 336.
de la Harpe (Ch.), siehe: Reverdin (F).
Harpf (A.), Chem. Vorgänge beim Sulfitverf. 1053.
Harrington (B. J.), Bernstein vom Cedar Lake 667.
Harrison (F.), Gang zum Nachw. u. zur Trennung d. häufiger vorkommenden Säuren 422.
Hart (E.), Kupfersulfat als Urmaß für titrierte Lagg. 850.
Hart (P.), Behandlung gemischter zinkhaltiger Erze 430*.
Hartmann (A), siehe: Liebermann (C).
Hartmann (J.), Hautbekleidungsstoffe 369.
Hartung (L.), Hexamethylenamin 397.
Hartwich (C.), Strophantus-Samen 837.
Haselhoff, Fabrikation u. Beschaffenheit d. Leimkuchens 881. — Siehe: Römer (M.).
Hauer (M.), Gelatinieren d. Arzneien 256.
Hausdörfer (A.), siehe: Bischoff (C. A.).
Hauser, Therapeutische Leistungen d. Fette 51.
Hausser (J.), Kryoskopische Unterss. in d. Benzolreihe 460.
Hausser (J.) u. Müller (P. Th.), Zers. v. Diazoverbb. 214.
Hawkins (E. M.), siehe: Meldola (R.).
Hayduck (M.), Einfl. d. Hopfenharze auf die Biergärung 236.
Hazen (A.), Farbenmaß für natürl. Wässer 541.
Hébert, Entwicklung d. Weizens 295.
Heckel (E.), Owalaöl 978.
Heckel (E.) u. Schlagdenhauffen (F.), Genetische Beziehungen zwischen d. Harzen u. Gerbss. 529.
Heerlein (W.), Caffeïn u. Kaffeedestillat in ihrer Beziehung zum Stoffwechsel 95.
Heermann (P.), α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther u. Derivv. 45.

Hehner (O.), Butter 133. — Milchfettbest. 133. — Best. v. Öls. 808. — Alaunhaltiges Backpulver 1026.
Heiber (F.). Hydrofurfuryllutidindicarbonsäureester 418.
Heidenreich (A.) u. Meyer (V.), Bildg. v. Diphenylamin aus o-Bromboës. 358.
Heim (L), Bakterienkultur mit verschiedenen Gasen 229. — Technik d. Nachweises d. Choleravibrionen 725.
Heine (F.), Anbauverss. mit Kartoffelsorten 920*.
Heinz (R.), Alumnol 1012.
Heinz (R.) u. Liebrecht (A.), Alumnol 1083.
Heinzerling, Wertbest. v. Kautschukwaren 762.
Heise (R.), siehe: Ohlmüller (W.).
Heise (R.) u. Töhl (A.), Einw. v. Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 404.
Helbing (H.) u. Passmore (F. W.), Salicyls. 43. — Konst. d. Oxychinaseptols 118. — Eucalyptusöl 179. 918. — Unters. v. Desinfektionsmitteln aus Steinkohlenteer 640.
Helle (J.), o-Tolidindisulfos. 478.
Helmhacker (R.), Vork. v. Braunkohle in Kroatien 755.
v. Hemmelmayr (F.), Mekoninmethylphenylketon 830.
Hempel, siehe: Alberti.
Hempel, siehe: Mahler.
Hempel (W.), Schwefelbest. in Kohlen u. organ. Körpern 543. — Best. d. Heizwertes v. Brennmaterialien im Kalorimeter 681.
Henriques (R.), Derivv. d. p-Amidonaphtoläthers 976. — Rhodantitriermethode 991. — Unters. v. Kautschukwaren 999. — Siehe: Bohr (Ch.).
Henry (Ch.), Phosphoreszierendes Zinksulfid 862.
Henry (P.), Wechselseitige Umlagerung d. Laktone u. d. Oxyss. 452.
Henry (W. A.), Fütterungsverss. mit Molken 920*.
Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
Hermens (R.), siehe: Michaelis (A.).
Herrenschmidt (H.), Trennung d. Nickels, bezw. Kobalts vom Kupfer 768*.
Hertkorn (J.), Einfacher App. zum Sublimieren v. Jod, Benzoës. u. anderen Stoffen 195.
Herz (F. J.), Seifige Milch 581. — Amyloid 1028.
Herzberg (W.), Nachw. d. Harzleimung im Papier 275. — Papierprüfung 947.
Herzfeld (A.), Löslichkeit d. Zuckers 600. 814.
Herzig (J.), Euxanthons. u. Euxanthon 287. — Fluorescein, Gallein und Aurin 290.
Hess (W.), Zersetzungsvorgänge im Hochmoorboden 294.
Hesse (A.), Einw. v. Chlor auf Dipentendichlorhydrat $C_{10}H_{16}.2HCl$ 414.
Hesse (O.), Cincholin u. Fluorolin 481. — Solanaceenalkaloide 527. — Carotin 615. Cocablätter 616.
Hessenland (F.), Hefengummi 572.
Heusler (F.), Braunkohlenteer 70.
Heuss (E.), Reaktion d. Schweifses 799.
Heycock (C. T.) u. Neville (F. H.), Erniedrigung des E. am Cd, Bi u. Pb in Legierung mit anderen Metallen 1061. — Kadmiumgoldverb. 1063.
v. Heyden Nachf. (F.), Geruch- u. geschmacklose Stoffe 312*. — Tetrathiodichlordisalicyls. 1014*.
Heys (W. A.), siehe: Budenberg (C. F.).
Hibsch (J. E.), Insel älteren Gebirges bei Tetschen 124. — Geologischer Aufbau d. böhmischen Mittelgebirges 846.
Hidden (W. E.), Ein neues Yttriumsilikat 752.
Higgin (W. H.), Verwertung der Abfalllauge vom Kochen des Espartegrases 1014*.
Hilger (A.), Bestandteile d. Kakaobohne 787.
Hill (R. T.) u. Kemp (J. F.), Pilot Knob 935.
Hillebrand (W. F.), Analysen d. Uranpecherzes 751.
Hiltner (L.), Fälschungen v. Erdnufskuchen u. Erdnufsmehlen 311. — Siehe: Nobbe (F.).
Hine (S. K.), siehe: Mason (W. P.).
Hinman (B. C.), Kaliumtetroxalat als Urmafs für Acidimetrie u. Alkalimetrie 851.
Hinrichs (G.), Aufstellung d. Fundamentalformeln zur Berechnung d. maximalen Trägheitsmomentes 147. — Mechanische Best. d. Siedepunkte endsubstituierter Verbb. 147. — Mechanische Berechnung d. Siedepunkte u. substituierter Verbb. 243. — Mechanische Berechnung d. Siedepunkte d. Alkohole u. Säuren 243. — Mechanischer Unterschied zwischen dem Cyan u. den Halogenen 641. — Spezifische Wärme d. Atome 696. — Allgemeine Form d. Siedepunktskurven von Verbb. mit zentraler Substitution 696.
Hinsberg (O.), Methylhydrooxytoluchinoxalin 410. — Einw. v. Aminbasen auf Glyoxalnatriumdisulfit 779.
Hirsch (R.), Eine neue Synthese mittels Diazoverbb. 172. — Darst. v. Diphenylamin, o- u. p-Amidodiphenyl 383*.
Hirschsohn (E.), Vork. v. Essigsäureester d. Borneols im ätherischen Öl v. Abies Sibirica u. Abies pectinata 793. — Selbsterhitzung d. gepulverten Arsen-

metalls 822. — Nachw. v. Kolophonium im Dammarharz 949.
Hittcher, Laktokritverfahren 429.
Hjelt (E.), Graue Modifikation d. Zinns 508. — Geschwindigkeit der Laktonbildung bei zweibasischen Oxysäuren 1068.
Hodenpyl, siehe: Prudden.
Hodgkinson (W. R.) u. Trench (C. C.), Einw. v. trocknem Ammoniakgas auf Sulfate 961.
Hodgkinson (W. R.) u. Young (J.), Einw. v. Schwefeldioxyd auf Oxysalze 890.
Höfer (H.), Darst. v. Stahl direkt aus dem vom Hochofen kommenden Roheisen 598. — Mineralogische Beobachtungen 933.
Höveler (H.), Graue Modifikation d. Zinns 610.
Hofer (J.), Anhydroformanilin 407.
Hoff, siehe: van't Hoff. — Siehe: Weidel (H.).
Hoffmann (E.), Verh. d. Dünndarmsaftes bei akutem Darmkatarrh 368.
Hoffmann (F. A.), Selbstthätiger Filtrierapp. 692.
Hoffmann (G. Ch.), Ilvait 752.
Hoffmeyer (H.), siehe: Meyer (R.).
v. Hofmann (A. W.) u. Mahla (F.), Diäthyldithiophosphins. 704.
Hofmann (J. J.), Fettes Öl der Strophantussamen 1033.
Hofmeister (F.), Wirksame Bestandteile d. Taumellochs 657.
Hogg (T. W.), Legierungen v. Eisen, Aluminium u. Mangan 734.
Holde (D.), Extraktionsapp. zum Extrahieren v. Fll. u. breiigen Substanzen 561. — Hübl'sche Jodadditionsmethode 636. — Fortschritte auf d. Gebiete d. Fette, Öle, Seifen- u. Naphtaindustrie 683. — Veränderung v. Schmierölen u. ihren Verfälschungsmitteln beim Lagern 684.
Holderer, Verwilderung der Hefe 341.
Holland (R. J.), Änderung d. Leitfähigkeit einer Lsg. 819.
Holleman (A. F.), Dinitrosacyle 971. — Einwirkungsprodd. v. Ammoniak u. aromatischen Aminen auf Dinitrosacyle 172. — Bekalkung v. steifen Kleyböden 879. — Kalk, Best. in Thomasphosphaten 939.
Holliday u. Söhne, siehe: Read.
Holliday (R.) and Sons, Holliday (T.) u. Seidler (P. R. E.), Darst. einer Sulfos. v. α-Naphtol u. v. Farbstoffen daraus 431*.
Holliday (T.), siehe: Holliday (R.) and Sons.
Holst (H. O.), Rhyolithe vom See Mien 380.
Holt (A.), Stereochemie d. Erukas. u. Brassidins. 735.
Honman (A.) u. Vallier (V.), Darst. v. Bleiweifs 430*.
Hood (J. J.), siehe: de Mosenthal (H.).
Hoogewerff (S.) u. van Dorp (W. A.), Orthocyanbenzoës. 708.
Hooker (J. C.), Konst. d. Lapachos. 719.
Hooker (S. C.), Konst. d. Lapachos. 219.
Hoppe (E.), siehe: Weidel (H.).
Hoppe-Seyler (F.), Kolorimetrische Best. d. Blutfarbstoffgehaltes im Blute 188. — Gewinnung der im W. absorbierten Gase 690. — Siehe: Duncan (C.).
Hoppe-Seyler (G.), Nachw. v. Zucker im Harn 427. — Veränderungen d. Urins bei Cholerakranken 929.
Hopkins (F. G.), Best. v. Harns. im Harn 269.
Horn (F. M.), Pulvernitrometer 265.
Horstmann (A.), Theorie d. Lsgg. 729.
Hosaeus (H.), Einw. v. β-Naphtol a. Formaldehyd 1074.
Hotter (E.), Nachreife v. Weizen 332. — Siehe: Nobbe (F.).
Howell (E. E.), Meteorit v. Mount Joy 989.
Howitt (A. W.), Plutonische u. metamorphe Gesteine bei Omeo 381.
Huber (K.), Beitrag zur Destillation 339.
Hüfner (G.), Schwimmblasengase 91.
Hürthle (K.), Wrkg. d. Oxysparteïns auf das Herz 337.
Hugershoff (F.), Wasserluftpumpe mit Rückschlagventil 769.
Hughes (R. E.) und Wilson (F. R. L.), Einw. v. trockenem Chlorwasserstoffgas auf Kalkspat 258.
Hugonnenq (L.), Durchgang v. Caseïnlsgg. durch Porzellan 533.
Huillard (A.), Entfärben u. Klären von Gerbextrakten mittels Strontiumverbb. 688*.
Hundeshagen (F.), Best. des Schwefels nach Eschka 543.
Huppert, Best. kleiner Mengen Eisen nach Hamburger 426. — Vork. v. Glykogen im Blute 873.
Hussak (E.), Mineralogische Notizen aus Brasilien 931.
Huston (H. A.), Einww. v. Ammoniumcitrat duf Aluminiumphospht 57.

Igelström, Basilith Sjögruvfit 670.
Isaac (J. F. V.), Darst. v. Essigs. aus Cellulose u. anderen Kohlehydraten 400.
Itallie siehe: van Itallie.

Jablin-Gonnet, Einw. d. Formaldehyds a. Nahrungsmittel 1028.
Jackson (C. L.) u. Bentley (W. B.), Tribrommononitrobenzol 459. — Einw.

v. Salpeters. auf Bromtrinitrophenylmalonsäureester 463.
Jacobsen (A.), Reduzierende Substanzen d. Blutes 834.
Jacquemin (G.), Reine Weinhefe u. die Veredelung d. Weine 234.
Jäger (G.), Stöchiometrie d. Lagg. 390.
Jähne (O.), Superphosphathaltige Düngemittel 120.
Jänicke, Methylviolett bei Diphtherie 365
Jaffé (M.), Di- u. Tribenzamid 901.
Jahn (H.), siehe: Landolt (H.).
v. Jacksch (R.), Nachweise kleiner Mengen v. Gallenfarbstoff im Blute 557.
James (C.), siehe: Nicholls (T. D.).
James (W. H.), Darst v. Bleiweifs 766*.
Janda (F.), Idrianer Mineralien und Gesteine 840.
Jannettaz (E.), Die färbende Substanz in d. schwarzen Kalken d. Pyrennäen 845.
Jaquet (A.), Organ. Oxydationen in den Geweben 94. — Oxydationsvorgänge in den Geweben 96.
Jaumann (G.), Chem. Theorie 564.
Jawein (L.), Leuchtgasfabrikation in St. Petersburg 1016⁰.
Jean (F.), Nachw. v. denaturiertem A. in Cmpherspiritus 944.
Jeanprêtre (J.), siehe: Michael (H. A.).
Jendrássik (E.), Jodalbuminat u. Konst. d. Eiweifsmoleküls 294.
Jenkel (L.), Fencholenamin 216.
Jensen (C. O.), Milch- u. Butterfehler 75.
Jentys (St.), Bildg. u- Abgabe von Ammoniak während d. Fermentation 924.
v. Jeremejeff (J.), Orenburgsche Topase 377. — Krystalle v. Kupferglanz 1036.
Jettel (W.), Phosphorfabrikation in Deutschland 275.
Johnson (G. S.), Reduzierende Substanzen in menschlichem Harn 536.
Jolles (A.), Kärntner Römerquelle 850. — Phosphorsäurebest. 630. — Phosphorsäurebest. in Thomasschlacke 993.
Jones (H. C.), siehe: Morse (H. N.).
Jordan (H.), Wasserechte Mattierung auf Holz 1087*.
Josephy (W.), siehe: Freund (M.).
Judd (J. W.), Propylite der westlichen schottischen Inseln 934.
v. Jüptner (H.), Wärmeverbrauch bei d. Dest. d. Steinkohlen 679. — Best. des Heizwertes v. Brennstoffen 682. — Carburation d. Eisens durch d. Diamanten 734.
Jürgens, Zus. kondensierter Milch 101.
Juillard (P.), Indigotri- u. tetrasulfos. 615.
Julius (E.), Entfernung von Kupfer aus zuckerhaltigen Lagg. 558.
Jungfleisch (E.) u. Léger (E.), Apocinchonin u. Diapocinchonin 112.
Junghahn (A.), siehe: Reissert (A.).
Jungmann (E.), Zimmtaldehyd u. HCN 408.

K. (C.), siehe: v. Schröder (J.).
v. Kalecsinszky (A.), Gasentwicklungsapparat 1058.
Kalle & Co., Darst. v. Anilidoisonaphtylrosindulin u. einer Sulfos. desselben 280*. — $\alpha_1\beta_1\beta_4$-Naphtylamindisulfos. 432*. — Darst. von Anilidoisonaphtylrosindulin 919*.
Kalmann (W.), Pferdefett 288.
Kamen (L.), Kulturschale für Anaëroben 725.
Karau (G.), Tetravinylpyridin 745. — Siehe: Ladenburg (A.).
Karlinski (J.), Verteilung der Wasserbakterien in grofsen Wasserbecken 620.
Karnojitzky (A.), Optische Anomalien an Krystallen 1088⁰.
Karslake (W. J.), Mafsanalytische Best. d. Kobalts 852.
Kast (H.), App. zum Sedimentieren und Abfiltrieren v. Ndd. 434.
Kast (H.) u. Seidner (S.), Erdwachs 129.
Katz, Beziehungen der Chlorausscheidung zu Erkrankungen d. Magens 1080.
Katzer (F.), Mineralogie Böhmens 843.
Kaufmann (P.), Nachw. der Tuberkelbacillen im Auswurf 619.
Kayser (A.), D. saure Bessemerprozefs 137.
Kayser (E.), Weinhefe 1052.
Kehrmann (F.), Thymol 70. — Komplexe anorg. Säuren 449.
Kehrmann (F.) u. Freinkel (M.), Komplexe anorg. Säuren 396.
Keiser (E. H.), Explosive Kupfer- und Silberverbb. d. Acetylens 450.
Kekulé (A.), Formaldehyd 647.
Keller (H. F.), siehe: Lane (A. C.).
Keller (H. F.) u. Smith (E. F.), Atomgew. d. Pd 1064.
Kellner (C.), Apparate zur Vermehrung d. Bleichkraft v. Chlor 431*.
Kellner (O.), Düngungsverss. mit Paddyreis 590.
Kemp (J. F.), Olivinfelsgang in d. Sandsteinen v. Ithaca 754. — Siehe: Hill (R. T.).
Kempinski (S.), Kondensation d. Chlorbenzils mit Phenol u. Mono- u. Dimethylanilin 575.
Kempner (J.), Erzeugung von Milchglas 144*.
Keppler (F.) u. Meyer (V.), 1-3-Dinitropropan 155. 735.
Kern & Sandoz, Darst. eines violettschwarzen Farbstoffs aus Amido-α-naphtolmonosulfos. durch Oxydation 887*.
v. Ketel (B. A.), Tuberkelbacillen 795.
Kiliani (H.), Digitalin verum 48. — Digitalons. 329.

Kimball (J. P.), Entstehung d. Eisenerze 671.
Kipping (F. S.), Bildg. eines KW-stoffs $C_{18}H_{12}$ aus Phenylpropions. 173.
Kirchner (L.), Phenyllutidindincarbons. 785.
Kirchner (M.), Streptococcus pyogenes 225. — Sputumdesinfektion bei Lungentuberkulose 661. — Bakteriologische Unterss. bei Cholera nostras und asiatica 1075.
Kirpal (A.), Die ersten Reduktionsprodd. v. Nitrokörpern durch Zinnchlorür 155.
Kislakowsky (F. D.), Meteorit v. Turgaisk 1040.
Kissling (R.), Fortschritte auf dem Gebiete d. Tabakchemie 606. — Prüfung sogen. „hochtestiger" Leuchtöle 640.
Kitasato (S.), Heilverss. an tetanuskranken Tieren 661. — Tuberkulinbehandlung tuberkulöser Meerschweinchen 662.
Kitt (M.), siehe: Strache (H.).
Kleber (C.), siehe: Stohmann (F.).
Kleberg (W.), Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Glukose 400.
Kleeberg (A.), Nachw. v. Weizenmehl im Roggenmehl 559.
Klein (C.), Krystallsystem d. Apophyllits 259.
Klein (J.), Fütterungsvers. mit Sonnenblumenkuchen 888.
Kleinke (O.), Pasteurisieren v. Bier 605.
Klemm (P.), Aggregationsvorgänge in Crassulaceenzellen 620.
Klett (M.), siehe: Busch (M.).
Klingemann (F.), siehe: Laycock (W. F.).
Klip siehe: van der Klip.
Klisch (R.), Gehaltsbest. d. rohen Carbols. 943.
Klobb (T.), Mineralisierende Wrkg. des Ammoniumsulfats 445.
Knapp (F.), Theorie d. Gerberei 1055.
Knoll & Co., Darst. v. Zimmtsäureguajacolester 64*.
v. Knorre (G.), Trennung und Best. der Pyro- u. Metaphosphors. 1046.
Knudsen (P.), Einw. v. Brom auf Aldehydcollidin 916.
Kobert, Pilzgifte 929.
Kobert (R.), Verh. d. Aluminiums gegen Bier 233. — Aluminium im Biere 373.
Koch (A.), Miner. Mittl. aus Siebenbürgen 1036.
König (E.), siehe: Behrend (R.).
König (G.), Oxydationsprodd. d. Merkapturs äuren 159.
König (J.), siehe: Bömer (M.).
Königs (W.) und Mai (C.), Kondensationen ungesättigter KW-stoffe mit Phenolen 707.
Kohlmann (B.), Die sogen. Oxydation d. Bleilettern 862.
Kohlmeyer (C.), Anw. v. Seifenlsg. zur Desinfektion 836.
Kolisch (R.), Alimentäre Glykosurie 879.
Kondakoff (J.), Synthesen bei d. Äthylenkohlenwasserstoffen unter dem Einfl. des Chlorzinks 570.
Kosmann (B.), Zus. der wasserhaltigen Mineralien 124. — Einw. v. Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd u. Bleioxyd 586. — Hydrocalcit v. Wolmsdorf 844.
Kossel (H.), Übertragung von Cholera asiatica durch Lebensmittel 1081.
Kossler (A.), Methode der quantitativen Salzsäurebest. im Mageninhalte 806.
Kossler (A.) und Penny (E.), Mafsanalytische Best. d. Phenole im Harne 809.
v. Kostanecki (S.), Xanthon u. Oxyxanthone d. Naphtalin- u. Chinolinreihe 111.
v. Kostanecki (S.) u. Rutishauser (R.), Die 4 isomeren Monoxyxanthone 111.
v. Kostanecki (S.) u. Seidmann (S.), Nebenprodd. bei der Darst. v. Oxyxanthonen 111.
Kottmayer (G.), Emetinbest. 638.
Kotz (A. L.), Typhusbacillen im Brunnenwasser 533.
Kowalski (M.), Oxychinone 112.
Krafft (F.), siehe: Eitner (P.). — Siehe: Phookan (R. D.).
Krafft (F.) und Reuter (L.), Acetylenhomologe 397.
Krafft (F.) und Roos (A.), Sulfonsäureester 357.
Kratter, Wert d. Hämatoporphyrinspektrums f. d. forens. Nachw. v. Blut 998.
Kraus (F.), Bakterien des rohen Genufsfleisches 227. — Zuckerumsetzung im menschlichen Blute aufserhalb d. Gefäfssystems 1079.
Krawczynski (St.), Titrierapp. 991.
Krawkow (N. P.), Urquellen v. Zucker bei der Zuckerharnruhr 798.
Krawutschke (C.), Stempelfarbe für Fleischwaren 280*.
Kremers (E.), Citronellon 49. — Siehe: Sieker (F. A.).
v. Kremplhuber, Kondensation v. Önanthol mit Anilin 408.
Kressel (E.), Analyse v. Kopalharzen 636.
Kretzschmar (A.), Konzentration der Schwefelsäure 984°.
Kronacher, Oxychinaseptol 118.
Kroupa (G.), Entsilberung der Bleischlacken 628.
Krüger, Milchwertmesser 994. — Camembertkäse 1031. — Zus. d. Kuhkolostrums 1023.
Krüger (Th. R.), siehe: Drechsel (E.).
Krüss (G.) u. Moraht (H.), Rk. zwischen Ferrisalzen u. löslichen Rhodaniden 446.
Krüss (G.) u. Schmidt (F. W.), Atomgewichtsbest. v. Nickel 893.
Krüss (H.), Polarisationskolorimeter 689.

Krug (W. H.), Löslichkeit v. Aceton in Lsgg. v. Kohlehydraten 158. — Siehe: Mac Elroy (K. P.).
Krug (W. H.) und Mac Elroy (K. P.), Verh. v. Zuckerlsg. zum Aceton 157. — Löslichkeit verschiedener org. Salze in Aceton 157.
Kruiss (J.), siehe: Stift (A.).
Kruskal (N.), Zus. d. Ergotins. 371.
Kübel (E.), p-Tolyl-a-naphtylendiamin 710.
Kühn (J.), Studium d. Landwirtschaft an d. Universität Halle 623. — Sandwicke 625.
Kühne (W.), Albumose u. Pepton 535.
Kümmell (G.), Abscheidung v. Ndd. an d. Grenze v. Elektrolyten 26.
Kulisch (P.), Chem. Zus. der Äpfel und Birnen 78. — Gewinnung konz. Moste aus gefrorenen Trauben 602. — Analysen italienischer Weine 603.
Kunz (G. F.), Mineralogische Notizen 753.
Kunz (G. F.) und Weinschenk (E.), Zwei Meteoreisen 264.
Kwasnick (W.), Unters. des flüchtigen Öls der Lindera sericea Bl. 116.
Kyle (J. J. J.), Vanadinhaltiger Lignit 937.

Laar, siehe: van Laar.
Lachaud siehe: Lepierre (Ch.).
Lachaud (M.) u. Lepierre (Ch.), Nickel u. Kobalt 598. — Einw. d. Ammonsulfats auf das Glas 598. — Oxydation u. Sulfonierung organ. Substanzen durch Ammoniumdisulfat 829.
Lachowicz (B.), Dissociation der Ferriphosphate durch W. u. Salzlsgg. 152.
Lacroix (A.), Dioptas 1037.
Ladenburg (A.), Hyoscin 418. — Piperidincarbonss. 746. — Ein Dimethyldipiperidyl 791.
Ladenburg (A.) u. Karau (G.), Isonipecotins. 747.
Ladenburg (A.) u. Wendler, Nipecotinsäure 746.
Laer, siehe: van Laer.
Lafay (L.), Nachw. v. Nickel in Ggw. v. Kobalt 426.
Lagai (G.), Phenetolsulfoss. 165.
Lagodzinski (K.), siehe: Gräbe (C.).
Laktine (P.), Zus. d. Rauchs 1052.
De Lamarlière (L. G.), Assimilation v. Pflanzen im Lichte und im Schatten 621. 873.
Lamb (Th.), siehe: Bailey (G. H.).
De Lambilly (P. R. Vicomte), Darst. v. Cyanalkalien 1015*.
Landau (S.), Mesitylen 893.
Landauer (J), Fortschritte der Hygiene 230.
Landi (L.), siehe: Gautier (A.).
Landolt (H.) u. Jahn (H.), Molekularrefraktion einiger einfacher organ. Verbb. 817.
Landsteiner (K.), siehe: Fischer (E.).
Lane (A. C.), Keller (H. F.) u. Sharpless (F. F.), Mineralien a. Michigan 663.
Lang (L.), Einw. des Induktionsfunkens auf Kohlengas 1013.
Lang (W.), Oxalyl-o-amidophenylmerkaptan u. Oxalyl-o-amido-α-naphtylmerkaptan 168.
Langbein (H.), siehe: Stohmann (F.).
Lange (G.), Extraktbest. in Verschnittweinen 560. — Anw. d. Zentrifuge im Laboratorium 561. — Kaffeesurrogate 728.
Lange (K.), Verh. d. Schwefelharnstoffe im tierischen Körper 487.
Langermann (G.), Salzsäurebest. im Mageninhalte 182.
Langley (J. W.), Darst. v. Aluminiumtitanlegierungen 343*.
Laser (H.), Königsberger Wasserleitungswasser 618. — Unterss. über Saprol, ein neues Desinfektionsmittel f. Fäkalien 727.
Laskowsky (N.), Beziehungen d. Fettgehaltes d. Rübensamen zu d. Zuckerhaltigkeit 296.
Laspeyres (H.), Haarförmiger u. gestrickter Kupferkies 664. — Beyrichit von d. Grube Lammerichskaule 664. — Zwillinge v. Kobaltglanz nach d. Oktaederfläche v. d. Grube Wingertshardt 665. — Kobalt- u. nickelreicher Eisenkies 665.
Laspeyres (H.) u. Busz (K.), Mitteilungen aus d. mineralogischen Museum d. Universität Bonn 664.
Lassar-Cohn, Cholals. 247. — Myristins. in d. Rindergalle 247. 535.
Latten (M.), siehe: Zincke (Th.).
Laudenheimer (E.), siehe: Paal (C.).
Lauder (A.), siehe: Dobbie (J. J.).
de Launay (L.), Die neuen Phosphoritlagerstätten v. Florida 930.
Lauth (Ch.), Tetramethyl-m-diamidobenzidin 110. — Diamidosulfobenzid 213.
La Valle (G.), Epidot des Val d'Ala 931.
Laves (E.), Chem. quantitativer Nachw. d. organ. Substanzen im Trinkw. 130. — Farbenreaktionen d. Furfurols und Veratrinreaktion 132. — Best. v. Zucker im Harn 557. — Stickstoffbest. nach Kjeldahl 628.
Lawson (A.), siehe: Selwyn (A.).
Lawson (J. Ch.), Gewinnung v. O aus Luft 1015*.
Laycock (W. F.) u. Klingemann (F.), Prodd. d. trocknen Dest. 356.
Lazaro (C.), Pharmakologische Wrkg. 658.
Lazarus (A.), Antitoxische Wrkg. des Blutserums Cholerageheilter 1080.
Lazarus (A.) u. Weyl (Th.), Immunität gg. Milzbrand 1081.
Lea (M. C.), Sprengung d. Silberhaloidmoleküls durch mechanische Kraft 153.

— Best. d. Entwässerung v. Silberoxyd 610. — Silberhemisulfat 822.
Lean (B.) u. Bone (W. A.), Messung des bei Gasexplosionen erzeugten Druckes 498. — Explosion v. Äthylen mit weniger als seinem Volum Sauerstoff 509. 965.
Le Bel (J. A.), Wechsel d. Vorzeichens d. Drehungsvermögens 563. — Siehe: Combes (A.).
Le Blanc (M.), Best. v. Brechungsexponenten optisch isotroper Körper 859.
Lecco (M. T.), Glycerinbest. im süfsen Weine 428.
Le Chatelier (H.), Saure Gesteine 491. — Eisenhaltige Medikamente 586. — Prinzip d. maximalen Arbeit 641. — Dissociation am BaO_2 1061.
Lechler (M.), Fränkische Keuperformation 848.
Leconte (J.), siehe: Boucherie (M.).
Leduc (A.), Zus. des W. u. das Volumgesetz v. Gay-Lussac 314. — Atomgew. d. Sauerstoffs 502.
Leeds (A. R.), Proteïde d. Kuhmilch 89.
Leeuwen, siehe van Leeuwen.
Lefèvre (C.). Krystallisierte Arseniate 504.
Léger (E.), siehe: Jungfleisch (E.).
Lehmann (K. B.), Einfl. technisch und hygienisch wichtiger Gase u. Dämpfe auf d. Organismus 99.
Lehmann (O.), Kondensations- u. Verdampfungshöfe 346.
Leicester (J.), Wrkg. d. elektr. Stromes auf d. Wachstum d. Samen 1021.
Lellmann (E.), Affinitätsgröfsen d. Säuren 243.
Lellmann (E.) und Schliemann (J.), Affinitätsgröfsen d. Säuren 281.
Lemberg (J.), Mikrochem. Unters. einiger Minerale 838.
Leneček (O.), Predazzit u. Pencatit 843. 931.
Leonhardt (A.) & Co., Darst blauer basischer Farbstoffe 384*. — Darst. v. Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethan 888*.
v. Lepel (F.), Oxydation des Stickstoffs durch elektr. Funken 150.
Lepercq (G.), Einw. alkal. Nitrite auf Monobromfettsäureäther 267.
Lepierre (Ch.), siehe: Lachaud (M.).
Lepierre (Ch.) u. Lachaud, Nickel- u. Kobaltverbb. 394.
Lépine (R.), Entstehung von Zucker im Blute 537.
Leprince. Cascarin 481.
Le Roy (G. A.), Pipette u. Bürette für industrielle Mafsbest. 991.
Leroy (J. A.), Derivv. d. α- u. β-Naphthylacetylens 829.
Lettenmayer (L.), Isobutylaldehyd und Anilin 407.
Lenze (A.), Mineralogie Württembergs 378.
Levy (M.), Hopfen 235. — Siehe: Strafsmann (H.).
Lewes (V. B.), Leuchten v. Kohlenwasserstoffflammen 497. — Darst. v. Ölgas aus russischem Petroleum 680. — Selbstentzündung d. Kohlen 765.
Lieben (A.), Eine Fehlerquelle bei chem. Operationen infolge Verwendung v. Gasflammen 105. — Darst. v. Crotonaldehyd 457.
v. Liebenberg, Wrkg. geteilter und später Chilisalpetergaben zu Winterweizen 856°.
Liebermann (C.), Cocablätter 1074.
Liebermann (C.) und Hartmann (A.), Kondensation d. Zimmts. mit Kohlenwasserstoffen 326.
Liebig, Aufsteigen d. Rahmes 582.
Liebrecht (A.), siehe: Heinz (R.).
Liesegang (R. E.), Rkk. d. organ. Entwickler 816.
Lilienfeld (L.), Hämatologische Unterss. 82. — Leukocyten u. Blutgerinnung 83.
v. Limbeck (R.), Lehre v. d. urämischen Intoxikation 661.
Lindgren (W.), Goldlager vom Pine Hill 493.
Linebarger (C. E.), Ein schneller Dialysator 198. — Schichtenbildg. d. Lsgg v. Salzen in Gemischen v. W. u. organ Fll. 439.
Ling (A. R.), Halogenderivv. d. Chinons 165. 462.
Ling (A. R.) u. Baker (J. L.), Halogenderivv. d. Chinons 165. 462.
Link (C.), Berberin und Hydroberberin 112.
Lintner (C. J.), Vergärbarkeit v. Dextrinen 221. — Best. d. Farbentiefe des Bieres u. der Malzauszüge 236. — Beschaffenheit d. Bieres 339. — Schützender Einfl. d. Stärkeumwandlungsprodd. gegenüber d. Diastase 532.
Lipp (A.), Synthese vierfach hydrierter Pyrindinderivv. 416. — n-Methyl-Δ^2-tetrahydro-α-oxäthylenpyridin 417.
v. Lippmann (E.), Kleinere Mitt. 1068.
Lippmann (E.) und Fleifsner (F.), Hydrojodverbb. einiger Chinaalkaloide 293.
Liversidge (A.), Goldniederschläge in pilzähnlichen Fäden 669. — Magnetischer Eisenrost 1062.
Loczka (J.), Steinsalz v. Deésakna 493.
Loeb (W.), siehe: Pulvermacher (G.).
Löffler (F.), Feldmausplage in Thessalien 331.
Löhr (R.), Durchflufsröhre für ununterbrochene Polarisation 272.
Löw (O.), Physiologische Funktionen der Calcium- u. Magnesiumsalze im Pflanzenorganismus 248. — Chem. Fähigkeiten d. Bakterien 726. — Charakterisierung

der Zuckerarten 737. — Giftwirkg. der Oxals. u. ihrer Salze 879. — Selbstgärung der Hefe 1074.
Löwenherz (R.), Überschwefels. 149. — Asymmetrische Amidoisophtals. 780.
Löwy, Atmung im luftverdünnten Raume 874.
Lohmann (P.), Gehaltsbest. der rohen Carbols. 1034.
Lohnstein (Th.), Oberflächenspannung d. W. 861.
Long (J. H.), Amerikanisches Terpentinöl 174. — Amerikanisches Menthol 525.
Longsdon (A.), Darst. v. Wassergas 1013*.
v. Lorenz (N.), Phosphorsäurebest. 629.
Lorimer (W. S.) u. Smith (E. F.), Atomgewicht v. Kadmium 284
Lossen (W.), Zweifach gebromte Brennsteinss. 1067. — Darst. v. Acetylendicarbons. 1066.
Louguinine (W.), Spezif. Wärme des Erythrits u. Mannits 571.
Louise (E.) und Perrier, Metallorgan. Verbb. d. aromatischen Ketone 168.
Low (W. H.), Best. d. Natrons in d. Seife 851.
Lucion (M.), siehe: Spring (W.).
Lukow (C.), Maßanalytische Trennungsmethode mit Ferro- u. Ferricyankalium 179. 805.
Ludwig (E.), Nachw. d. Quecksilbers im Organismus 941.
Lüdecke (O.), Heintzit u. seine Identität mit Hintzeït u. Kaliborat 259.
Luedcking (C.) und Wheeler (H. A.), Schwerspat 667.
Lüty (F.), Konzentration v. Schwefels. in Glasretorten 596.
Lumière (A.) u. Seyewetz (A.), Einw. v. Kaliumpermanganat auf organ. Säuren 453.
Lumière (A. u. L.), Reduzierende Stoffe der aromatischen Reihe, welche fähig sind, das latente photographische Bild zu entwickeln 237.
Lumsden (J. S.), siehe: Frankland (P. F.).
Lunde (H. P.), Pasteurisierung v. Milch u. Rahm 582. — Siehe: Fjord (N. J.).
Lunge (G.), Best. d. Schwefel in Pyritabbränden 544. — Konzentration von Schwefels. in Glasretorten 596. — Gasvolumeter 1057.
Lunge (G.) u. Marchlewski (L.), Einfl. d. Untersalpeters. auf das Volumgewicht d. Salpeters. 150.
Lunge (G.) u. Schmid (E.), Einw. von Schwefel- u. Salpeters. auf Blei 1051.
Lunge (G.) und Zahorsky (B.), Braunsteinregenerierung 1001.
Lunge (L.), Stickstoffbest. in Nitrocellulose 55.
Luzi (W.), Künstl. Korrosionsfiguren an Diamanten 662.
Lyte (F. M.), Darst. v. Chlor 278*.
Maafsen (A.), siehe: Petri (R. J.).
Mac Cay (L. W.), Methode, Sulfarsens. v. d. Sulfoxyarsens. zu trennen 672.
Mac Elroy (K. P.), siehe: Krug (W. H.).
Mac Elroy (K. P.) u. Bigelow (W. D.), Nachw. v. Strontium in Ggw. v. Calcium 424.
Mac Elroy (K. P.) und Krug (W. H.), Das spez. Gew. wss. Lsgg. v. Aceton 158.
Mac Gregor (J.), siehe: Frankland (P. F.)
Mackenzie (J. E.), siehe: Perkin (A. G.).
Mac Leod (H.), Jodide d. Schwefels 567.
Maggiora (A.), Zus. d. überreifen Käses 230.
Magnanini (G.), Einfl. d. Bors. auf die elektrische Leitfähigkeit wss.-alkohol. Lsgg. organ. Säuren 562.
Magnanini (G.) u. Scheidt (M.), Einw. v. Benzaldehyd auf d. Ammoniakderiv. d. Dehydrodiacetyllävulins. 67. — Verh. d. Dehydrodiacetyllävulins. zu Phenylhydrazin u. Hydroxylamin 321.
Magnus-Levy (A.), Größe d. respiratorischen Gaswechsels unter dem Einfl. d. Nahrungsaufnahme 484.
Mahieu (A.), Bleichen von Faserstoffen unter Anw. v. Benzin bei d. Laugenbehandlung 191*.
Mahla (F.), siehe: van Hofmann (A. W.).
Mahler u. Hempel, Kalorimeter 889.
Mai (C.), siehe: Königs (W.).
Mai (J.), Einw. v. Diazoverbb. auf Oxime 109.
Maisch (C. C.), siehe: Michael (A.).
Majert (W.), Darst. roter, basischer Farbstoffe der Rhodaminreihe aus Phtals. u. alkylierten m-Phenylendiaminen 192*.
Malfatti (H.), Nucleïne 419.
Maljean (A. F.), Soldatenbrot u. Stubenstaub 223.
Manby (C. E.), Phosphorbest. durch Neutralisierung d. „gelben Niederschlages" mit Alkali 267.
Mangold (K.), Stereochemie d. Trioxystearinss. aus d. Ricinusöls. u. Ricinelaidins. 155.
Mann (C.), App. zum gleichförmigen Vermischen größerer Mengen pulverförmiger Körper 692.
Mansbridge (W.), Best. d. unverseifbaren Substanz in Fetten 134.
Manseau, Äpfels. im Wein 308.
v. Mantz, Dibiphenylenäthen 1072.
Maquenne (L.), Eigenschaften d. Alkalierdmetalle 203. — Darst. d. Acetylens 964.
Mar (F. W.), Best. d. Bariums in Ggw. v. Calcium u. Magnesium 186.
Marchesini (G.), Carbaminthioacetophenon 43.
Marchetti (G.), Kryoskopisches Verh. d. wss. Lsgg. d. violetten u. grünen Chromchlorids 33. — Neue Pyrazolderivv. 210.
Marchlewski (L.), Verschieden gefärbte

Salpeterss. 282. — Verh. d. salpetrigen Säure zu Salpeters. 567. — S.: Lunge (G.).
Marchlewski (L.) und Sachs (J.), Bildungsweise basischer Kupfersulfate 448. — Studien über Roussin's Salz 861.
Marck, siehe: van der Marck.
Marckwald (W.), Chinolinringbildung 212. — Imidazole u. Konst. d. Glyoxalins 471. — Stereoisomere Thiosemicarbazide 911.
Marckwald (W.) und Ellinger (A.), Glykolaldehyd 897.
Marckwald (W.) u. Wolff (P.), Diphenylanilguanidin 913.
Mariani (G.) u. Tasselli (E.), Best. v. Eisenoxyd u. Thonerde in Mineralphosphaten 673.
Markownikoff (W.), Naphtene u. deren Derivv. 211. 519. — Einw. v. Brom in Ggw. von Bromaluminium auf Kohlenwasserstoffe mit ringförmigem Kerne 734.
Marpmann (G.), Sterilisierung u. Aufbewahrung von Injektionsfil. 227. — Anw. d. Refraktometers 420.
Martin (G.), Typhusbacillus 98.
Mason (F. H.). Extraktion v. Zinn 431*.
Mason (W. P.) u. Hine (S. K.), Die direkte Oxydation organischer Substanz im W. 808.
Massol (G.), Dibrommalonsäure 66. — Thermische Unters. der zweibasischen Säuren 148. — Normale Brenzweins. od. Glutars. 207.
Matignon (C.), Substitutionen am Kohlenstoff u. am Stickstoff 65. — Thermische Unters. über Guanidin 199. — siehe: Berthelot.
Matos (L. J.), Analyse d. künstl. Farbstoffe 949.
Matteucci (R. V.), Trachytgebiet von Roccastrada 1038.
Mauro (F.), Fluoroxymolybdänsaure Salze 38. — Molybdänoxyfluorid 569.
Mauthner (J.), Einfl. d. Asparagins auf d. Umsatz d. Eiweifses beim Fleischfresser 537.
Mayer (A.), Zus. d. Butter bei verschiedener Ernährungsweise d. Milchkühe 882.
Mayer (R.), Pyridincarbonss. aus Berberin 176.
Mazure (J.), Fälschungen in Holland 583. 805.
Medicus (L.), Best. d. Bleies 673.
Mehler, Ein neuer Sterilisierapp 119.
Meineke (C.), Ringnoniusbürette 193. — Wasseranziehung durch Jod 443. — Best. d. Wassergehaltes in Jod 443. — Bereitung v. reinem Jod 502. 503. — Prüfung des Jods auf Cyan 1003. — Jodcyan u. unterschwefligs. Natron 1003. — Best. des Cyans im Jod 1004.
Meldola (R.) u. Desch (C. H.), Triderivv. d. Naphtalins 575.
Meldola (R.) u. Hawkins (E. M.), Best. d. Zahl v. NH_2-Gruppen in organ. Basen 357.
Meldola (R.) u. Streatfeild (F. W.), Äthylenderivate von Diazoamidoverbb. 214.
Melville (W. H.), Josephinit 669.
Melzi (G.), Mineralfunde v. Piona 378.
Menozzi (A.) u. Appinani (G.), Deriv. d. Glutamins. 736.
Méran (J. E. G.), Formbare Asbestmasse 1088*.
Merk (E.), Oxychinaseptol 371.
v. Mering (J.), siehe: Schneegans (A.).
Merkel (S.), Giftigkeit d. Exspirationsluft 656.
Merling (G.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidinbasen 917.
Merrill (G. P.) u. Packard (R. L.), Azurblaues pyroxenisches Gestein vom Flusse Gila 755.
Mesnard (E.), Verfälschung v. Santelöl 371.
Metzger (C.), Hydrographische Verhältnisse d. bayrischen Waldes 849.
v. Meyer (E.), Dimolekulare Nitrile 108.
Meyer (L.), Der sogenannte osmotische Druck 147.
Meyer jun. (L.), Zerlegung d. Phenyldibrompropions. 900.
Meyer (R.), Einw. v. Phtalylchlorid auf Phenole 71.
Meyer (R.) u. Hoffmeyer (H.), Fluoresceïngruppe 320.
Meyer (R. J.), siehe: Friedheim (C.).
Meyer (V.), siehe: Askenasy (P.). — Siehe: Freyer (F.). — Siehe: Heidenreich (A.). — Siehe: Keppler (F.).
Meyer (V.) u. Müller (F.), Substitution in d. aliphatischen Reihe 611.
Meyer (V.) u. Wachter (W.), Jodosobenzoës. 740.
Meyerhoffer (W.), Umwandlungsintervalle 346. — Neues Doppelsalz 823.
Meyerhold (F. A.), Saure Rk. d. Muskels 835.
Michael (A.), Konst. d. Natriumacetessigäthers 208. 612. — Addition v. Brom zu Acetylendicarbons. 863. — Bildg. von fester Crotons. 864.
Michael (A.) u. Maisch (C. C.), Einw. v. Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther 864.
Michael (A.) u. Schulthess (O.), Crotons. u. Derivv. ders. 864.
Michael (A.) u. Tissot (G.), Homologen d. Äpfels. 865.
Michael (H. A.), Addition v. Brom und Chlor zu fester Crotons. 865.
Michael (H. A.) u. Jeanprêtre (J.), Mandels. u. ihr Nitril 72.
Michaelis (A.), Anorgan. Derivv. d. Phenylhydrazins 358.

Michaelis (A.) und Hermens (R.), β-Succinylphenylhydrazid 780.
Michaelis (A.) u. Oster (F.), Einw. d. Chloride d. Phosphors, Arsens, Bors u. Siliciums auf aromatische Hydrazine 360.
Michaelis (A.) u. Rabinerson (J.), Einw. v. Arsenchlorür auf tertiäre aromatische Amine 361.
Michaelis (A.) u. Rothe (F.), Die den Nitroverbb. entsprechenden Phosphorderivv. 172.
Michaelis (A.) u. Ruhl (J.), Thionylchlorid u. aromatische Hydrazine 359.
Michels (W.), Selen- u. schwefelhaltige Derivv. d. Äthylamins 967. — Siehe: Gabriel (S.).
Micko (K.), Zink- u. Quecksilberseifen 119. — Peptonpräparate 372.
Miers (H. A.), Auripigment 593.
Miers (H. A.) u. Pope (W. J.), Rechts- u. Links-Sobrerol 350.
Miers (H. A.) u. Prior (G. T.), Danalith v. Redruth 592. 988.
Miersch (W.), Bildg. v. Hydrindonderivv. 326.
v. Mierzynski, Probe auf freie Salze 55.
Migula (W.), Bakteriologische Wasserunters. 54. 304.
Mijers (J.), Konst. d. Chlorkalks. 702.
Milch (L.), Ostalpine Gesteine 1038.
Miller (E. H.), Probieren v. Zinn 852.
Miller (L.), Umwandlung chem. Energie in elektrische 954.
v. Miller (W.), Chinaldinsynthese 329.
v. Miller (W.) u. Plöchl (J.), Schiff'sche Basen 406.
v. Miller (W.) u. Rohde (G.), α-Phenylhydrozimmts. 325. — Phenylhydrindon 325. — Phenylhydrazidopropions 408.
Mills (W.), Darst. v. Alkali 278*.
Minguin (J.), Methylierte Camphocarbonäther 416.
Mintz (N.), siehe: Bischoff (C. A.).
Minunni (G.), Bildg. d. Benzonitrils aus α-Benzaldoxim 905. — Struktur der isomeren Aldoxime u. Ketoxime 906. — Darst. v. Benzoësäureanhydrid u. Bildg. d. Dehydracets. aus Acetylchlorid 909. — α-Benzylphenylhydrazin u. Oxydation d. Hydrazone 909. — Kondensationsprodd. d. β-Benzoylphenylhydrazins mit d. Aldehyden 910.
Minunni (G.) u. Corselli (G.), Einw. v. Phenylhydrazin auf isomere Aldoxime 903. — Struktur d. Oximidgruppe in d. Äthern d. Oxime 904. — Einw. von Phenylhydrazin auf die Benzoylderivv. v. α-Aldoximen 904.
Minunni (G.) u. Ortoleva (G.), Oxime d. Benzils 906.
Miolati (A.), Schmelzpunkte v. Gemengen 347. — Siehe: Hantzsch (A.).
Mittelmeier (H.), siehe: Scheibler (C.).
Möhlau (R.), Darst. v. Lanugins. 312*.
Möllenhoff (C.), Sulfoss. d. Phenylmethylpyrazolons 319.
Möller (H.), Dimorphismus d. Wurzelknöllchen d. Erbse 654.
Mörner (C. Th.), Gallus- u. Gerbs. im Organismus 250.
Mohrberg (C.), Cephalanthin 363.
Moissan (H.), Kohlenstoffjodür 392. — Bortrisulfid 444. — Borpentasulfid 445.
Moissan (H.) u. Gautier (H.), Best. d. spez. Gew. d. Gase 390.
Moitessier (J.), siehe: Bertin-Sans.
Molinari (G.), Phenylbors. 224.
Molisch (H.), Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen 332.
Mond (L.), Darst. v. Nickellegierungen 687*. — Metallcarbonyle 1062.
de Mondesir (P.), Existenz einer sauren Mineralsubstanz in den Erden 507.
Monnet (P.), Anisoline 465.
Montemartini (C.), Einw. v. Salpeters. auf Metalle 30*. 313. — Einw. v. Salpeters. auf Zink 35.
Moody (G. F.), Sulfoss. d. Anisole 41.
Moore (S. L. M.), Vork. v. Eiweifs in d. Wandungen d. vegetabilischen Zellen 872.
Mopurgo (G.), Honig 614.
Moraht (H.), siehe: Krüss (G.).
Morat u. Dufourt, Verbrauch d. Zuckers durch die Muskeln 798.
Moreau (B.), Fällung d. Phosphate und Arsenate durch molybdänsaures Ammon 549.
Moritz (E. R.) u. Glendinning (T. A.), Diastasewrkg. 221. 721.
Morpurgo (G.), Honig 516.
Morris (G. H.) u. Wells (J. G.), Fraktionierte Gärung 222.
Morrell (R. S.), siehe: Ruhemannn (S.).
Morse (H. N.) u. Jones (H. C.), Atomgewicht vom Kadmium 448.
Morse (H. N.) u. Whitejun. (J.), Transport v. festen Körpern in einem Vakuum durch Metalldämpfe 449.
Moscatelli (R.), Vork. v. Allantoin im Kaninchenharne bei Lyssa 484.
de Mosenthal (H.), Salamon (A. G.) u. Hood (J. J.), Explosivstoffe 1014*.
Mouren, Darst. v. Akryls. 317.
Mügge (O.), Krystallbau d. pyrogenen Quarze 300.
Müller (A.), Magermilchbrot 1030.
Müller (F.), siehe: Meyer (U.).
Müller (J. A.), Neues Gasvolumeter 433. — Präzisionsalkoholometer 433.
Müller (M.), Extraktionsapp. 19.
Müller (O.), Best. d. Indigotins im Indigo d. Handels 309.
Müller (P. Th.), Einw. der Äther ungesättigter Säuren auf Natriumcyanessigäther 67. — Siehe: Hausser (J.).

Münch (G.), Acetoxim 408.
Muencke (R.), Benzinfeuerung für Verbrennungsöfen 857. — Universalwassermotor 857.
Müntz (A.), Anforderungen d. Weinstocks an den Boden 797.
Münzing (L.), Aufbau d. Periklins 261.
Murray (A. F.), Mount Wills-Zinndistrikt 381.
Murray (J.) u. Renard (A. F.), Tiefseeablagerungen 886.
Muthmann (W.), Isomorphismus einiger organ. Substanzen 643.
Myers (W. S.), siehe: Collie (N.).

Nadolny (E.), Chloroform 116. 117.
Namias (R.), Maßanalytische Best. d. Quecksilbers 557. — Ausgedehnte Anw. d. arsenigen Säuren in d. Maßanalyse 627.
Naquet (A.), Darst. v. Weins. aus Stärke, Dextrin od. Fruchtzucker 952*.
Nasse (O.), Antagonismus 251.
Natanson (L.), Gesetz d. thermodynamischen Übereinstimmung 388.
Nathan (E.), Hefenreinzucht 618.
Nef (J. U.), Das zweiwertige Kohlenstoffatom 475.
Nencki (M.), Stoffwechselprodd. zweier Euterentzündung veranlassenden Mikroben 228.
Nencki (M.) u. Boutmy (H.), Einfl. d. Carboxylgruppe auf die toxische Wrkg. aromatischer Substanzen 655.
Nessler (J.), Anbau u. Behandlung d. Tabaks 297. — Schimmeln tierischer u. pflanzlicher Stoffe 793.
Nettleton (J. A.), Essigfabrikation 341.
Neubauer (H.), Phosphorsäurebest. 629.
Neumann (A.), siehe: Gabriel (S.).
Neumann (G.), Einw. v. Jodwasserstoffs. auf Cinchonidin 830.
Neumann (G.) u. Streintz (F.), Verh. d. Wasserstoffs zu Blei u. anderen Metallen 643.
Neumann (J.), Best. des Fettgehaltes d. Milch 760.
Neumann (S.) u. Stift (A.), Aschenbest. in Rohzuckern 631.
Neville (F. H.), siehe: Heycock (C. T.).
New (C. H.), Best. d. Stickstoffs im Steinkohlengas 184.
Newbury (S. B.), Kupfersulfite 37. — Siehe: Orndorff (W. R.).
Newmann, siehe: Salazar.
Nicholls (T. D.), James (C.) u. Kap-Kupferkompagnie Limited, Extraktion v. Kupfer aus Erzen 278*.
Nichols (H. T.) u. Norton (Th. H.), Best. d. Alkaloide nach Lloyd 188.
Nickel (E.), Theorie d. Schiefspulvers 283. — Graphochemie des Glases 445. — Graphochem. Rechnen 953. — Beiträge zur Krystallographie 1016°. — Zonenkoordinaten 1056°. — Gleichung der geraden Linie 1056°. — Symmetrische und harmonische Beziehungen bei den Krystallen 1088°.
Nicolaier (A.), siehe: Ebstein (W.).
Nicolle (A.), siehe: Cazeneuve (P.).
Nicolle (P. W.) u. Smith (J.), Verbesserungen in d. Behandlung v. Pflanzenfasern 687*.
Niebel (W.), Nachw. d. Pferdefleisches in Nahrungsmitteln 63.
Niederhäuser (E.), Stutzer-Bonn u. das Denayer'sche Fleischpepton 103.
Niederstadt, Unters. v. Weinen und Kognak 308.
Nies (F.), Angeblisches Vork. v. gediegen Zinn 377.
Nietzki (R.), Darst. v. Azofarbstoffen aus Diazodinitrodiphenylamin u. seinen Analogen 280*.
Nietzki (R.) u. Bossi (A.), Oxazinfarbstoffe 969.
Nietzki (R.) u. Rehe (E.), Dinitrochlortoluol u. Synthese v. Oxinfarbstoffen 971.
Nissen (C.), α,β-Dichlorzimmts. 744.
Nissen (D.), siehe: Behrend (R.).
Nissenson (H.) u. Rüst (G.), Die zweckmäfsigsten Elektrizitätsquellen zur Elektrolyse 540.
Noad (J. H.), Fabrikation v. Bleiweifs 686*.
Nobbe (F.), Schmid (E.), Hiltner (L.), u. Hotter (E.), Verbreituugsfähigkeit d. Leguminosenbakterien im Boden 796.
Nördlinger (H.), Technische od. Grofsdesinfektion 580. — Reinigung von Ölen und Fetten 1087*.
Nölting (E.), siehe: Witt (O. N.).
v. Noorden (C.), Ernährung d. kranken Menschen mit Albumosepepton 365.
Nordheim (L.), Darst. v. Campher auf künstl. Wege 1015*.
North (J.), Darst. v. Photographien mittels Guajaretins. als lichtempfindlicher Substanz 951*.
Norton (L. M.), Best. d. Chlors in elektrolysierten Lsgg. 423.
Norton (Th. H.), siehe: Nichols (H. T.).
Norton (Th. H.) u. Smith (J. J.), Best. des S im Harn nach Pearson 181.
Nothwang (F.), Folgen d. Wasserentziehung 251. — Luftdruckerniedrigung u. Wasserdampfabgabe 281.
Nowoczek (A.), Kulturverss. mit verschiedenen Rübenvarietäten 920°.
Noyes (A. A.), Elektrolytische Dissociation v. Salzen 244.
Noyes (W. A.), Dibenzylcarbinamin u. dessen Verh. gg. salpetrige Säure 44.
Nugues (A.), Einfl. d. Salze auf die Kry stallisation d. Zuckers 339.

Nufsberger (G.), Stereoisomere Dioxime aus Acet- u. Benzoylessigäther 411.

O., Konservierung v. Milchproben 944.
Oberbeck (A.), Verh. allotropen Silbers gg. d. elektrischen Strom 152. 1065.
Oberländer (L.), siehe: Saxl (J.).
Obermayer (F.), Xanthoproteïn 529. — Siehe: Paschkis (H.).
Ochsenius (C.), Entstehung d. Erdöls 595.
Odernheimer (E.), Färben u. Drucken mit Goldsalzen 1016*.
Öbbeke (K.) u. Wolff (H.), Hessische Basalte 382.
Off (H.), siehe: Richmond (H. D.).
Ogata (M.), Einfache Bakterienkultur mit verschiedenen Gasen 229.
Ohlmüller (W.) u. Heise (R.), Anw. d. Aluminiums zur Darst. v. Eis-, Trink- u. Kochgeschirren 599.
Ohlsen, Zus. und diätetischer Wert der Schlempenmilch 803.
Okada (K.), Best. d. Kohlenstoffgehaltes d. organ. Substanzen 306.
Oppermann, siehe: Falk.
Ormandy (W. R.), siehe: Ewan (Th.).
Orndorff (W. R.), u. Newbury (S. B.), Darst. v. Aldol u. Crotonaldehyl 457.
Orth, Darst. v. Alizarinblau u. Methylalizarinblau 432.
Ortoleva (G.), siehe: Minunni (G.).
Orton (E.), Vork. eines Quarzgerölles in d. Kohle im nordöstlichen Ohio 376.
Osborne (Th. B.), Proteïde oder Albuminoide d. Hafers II. 49.
Oster (F.), siehe: Michaelis (A.).
Ostwald (W.), Farbe d. Ionen 23. — Chem. Fernewrkg. 65. — Mehrbasische Säuren 65. — Energetik 245. 860.
O'Sullivan (J.), Die hydrolytische Wrkg. d. Hefe 222. 531.
Otte (R.), Nichtexistenz d. sogen. Emmens. säure 683.
Otto (H.), Löslichkeit d. Phosphors. d. Knochenmehls 589.
Otto (R.), Entgiftungsvorgänge im Erdboden 625. — Siehe: Falk (F.).
Owens (W. G.), Ein Meteoreisen von Zentral-Pennsylvanien 264.

Paal (C.) u. Bodewig (A.), Einw. d. o-Nitrobenzylchlorids auf Phenylhydrazin 711. — o-Nitrobenzylalkohol 898.
Paal (C.) u. Fritzweiler (E.), Tolylindazol 1071.
Paal (C.) u. Laudenheimer (E.), Derivv. d. o-Amidohenzylalkohols 899. — Synthese d. 2-Dimethyldihydrindols 899. — Einw. v. Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylalkohol 899.
Packard (R. L.), siehe: Merrill (G. P.).
Pässler (J.), siehe: v. Schröder (J.).
Palmer (A. W.), Triamidotrinitrobenzol 465.
Parkinson (J. H.), Darst. einer schwammig porösen Permanganatmasse 312*. — Gewinnung v. Sauerstoff aus atmosphärischer Luft 768*.
Parlato (E.), siehe: Anschütz (R.).
Parmentier (F.), Gesättigte Lagg. 25. — Konservierung d. Mineralwässer 257. — Veränderungen eisenhaltiger Wässer 383. — Aluminiumhaltige Mineralwässer 496. — Eisenhaltige Wässer 586.
Parsons (Ch. L.), Kaliumtetroxalat 896. — Kaliumditartrat 897. — Methoden zur Urtiterstellung d. Normalsäuren u. Normalalkalien 937.
Partheil (A.), Härtebest. d. Trinkw. 626. Best. d. flüchtigen Fettss. d. Butterfettes 635. — Best. des Alkaloidgehaltes in narkotischen Extrakten etc. 638. — Cytisin u. Ulexin 832.
Paschkis (H.), siehe Abeles (M.)
Paschkis (H.) u. Obermayer (F.), Pharmakologische Unterss. über Ketone u. Acetoxime 366.
Paschkowetzky (S.), siehe: Schall (C.).
Passmore (F. W.), siehe: Helbing (H.).
Pattinson (J.) u. (H. S.), Silberreiches Blei 138.
Paul (Th.), Heifsfiltrieren 386. — Best. des Sb 1047.
Payne (H. L.), Prüfung v. Büretten 539.
Pearce (S. H.), siehe: Penfield (S. L.).
Pears (A.), Best. v. Molekulargewichten v. Cellulosederivv. durch die Gefrierpunktsmethode 401.
Pearson (S.) u. Pratt (J. H.), Neue od. verbesserte Metalllegierungen 686*.
Péchard (E.), Permolybdate 153. — Hypermolybdänsäure 206. — Bildungswärme d. Übermolybdänsäure u. deren Salze 449. — Siehe: Baubigny (H.).
Pekelharing (C. A.), Bedeutung der Kalksalze für die Gerinnung d. Blutes 335. — Albumose u. Pepton 535. — Blutgerinnung 1022.
Pelatan (L. A.), Fällung, bezw. Cementation v. Kupfer 342*.
Pelikan (A.), Pseudomorphose v. Thenardit nach Glaubersalz 932. — Tetrakishexaëder (102) am Steinsalz v. Starunia 933.
Penfield (S. L.), Krystallographie d. Cäsiumquecksilberhaloide 891. — Siehe: Genth (F. A.). — Siehe: Wells (H. L.). — Siehe: Wheeler (H. L.).
Penfield (S. L.) u. Pearce (S. H.), Polybasit u. Tennantit 376.
Penny (E.), siehe: Kossler (A.).
Peratoner (A.), Sparteïn 578. — Spaltung d. Äther einiger Chlor-β-ketonss. durch verdünnte Schwefels. 708. — Phenyl-

acetylendijodid 737. — Addition v. Jod zu d. Derivv. d. Acetylens 739. — Monojodphenylacetylen 739.
Peratoner (A.) u. Siringo (G.), Einw. v. Phosgen auf Natriumphenylhydrazin 742.
Perkin (A. G.) u. Mackenzie (J. E.), Einw. v. Salpeters. auf Anthracen 976.
Perkin (W. H.), Magnetische Drehung v. Verbb., welche Acetyl enthalten od. Ketonderivv. sind 145. 958.
Perrault (A.), Best. d. Chroms. in den Chromaten 807.
Perrier, siehe: Louise (E.).
Pesch, siehe: van Pesch.
Pesci (L.), Quecksilberanilide 213. — Hydrat u. Salze d. Methylphenylmerkuriammoniums 522.
Petermann (A.), Mittel gg. die Kartoffelkrankheit 123. — Stickstofffrage 880.
Petermann (A.) u. Graftiau (J.), Zus. d. Atmosphäre 201.
Peters (H.), Geschichte d. Phosphors 964.
Petersen (E.), Doppelhalogenverbb. d. Goldes 893.
Petit (P.), Oxydationsprod. d. Stärke 164. — Verteilung d. Eisens in d. Gerste 482.
Petrenko-Kritschenko (P.), Derivv. d. Desoxybenzoins 363.
Petri (R. J.) u. Maassen (A.), Bereitung d. Nährbouillon für bakteriologische Zwecke 534. — Anaërobe Züchtung d. Bakterien 534. — Flasche zur Sterilisation 534. — Biologie d. krankheitserregenden Bakterien 534.
Petruschky (J.), Pathogene Wrkg. d. Typhusbacillus auf Tiere 662.
Pezzi (A.), Pennetier's Verf. zur Unters. d. Butter auf Margarine 675.
Pfannenstill (E.), Xyloldisulfoss. 461.
Pfeiffer (H.), Lsgg. v. begrenzter Mischbarkeit 25.
Pfeiffer (L.) u. Eisenlohr (L.), Selbstreinigung d. Flüsse 98.
Pfeiffer (R.), Bakteriologische Diagnostik d. Cholera 794.
Pfeiffer (R.) u. Beck (M.), Erreger d. Influenza 331.
Pflüger (E.), Ernährung mit Kohlehydraten u. Fleisch 90.
Pfuhl, Desinfektion d. Choleraausleerungen mit Kalkmilch 803; d. städtischen Abww. mit Kalkmilch 1027.
v. Pfungen (R.), Darmfäulnis der Eiweifskörper 1080.
Philipp (C.), Kondensation von Amidophenolen u. Amidophenoläthern mit Aldehyden u. Ketonen 1071.
Phipson (T. L.), Gelbe Krusten im Krater d. Vesuvs u. Vesbium 130. — Cascarin 829. — Fossiles, fluorhaltiges Holz 850.
Phookan (R. D.), Verdampfungsgeschwindigkeit v. Körpern in verschiedenen Atmosphären 564.
Phookan (R. D.) u. Kraft (F.), Derivv. d. Sebacins. 352.
Piccard (J.), Bemerkung zur Mitteilung v. A. Baeyer 653.
Piccini (A.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride u. Oxyfluoride 567.
Pick (A.), Einfl. d. Weines auf die Entwickelung d. Typhus- u. Cholerabacillen 725.
Pickardt (M.), Nachw. v. Traubenzucker im Blute 809.
Pickering (S. U.), Kryoskopisches Verh. schwacher Lsgg. 24. 347. 348. 696. — Lösungswärme v. Gasen in Fll. 200.
Pinette (J.), Nikotinbest. in Tabakslaugen 560.
Pinkus (G.), Einw. v. Trimethylenchlorbromid auf aromatische Amide u. Amide 712.
Pinner (A.), Nikotin 793.
Piolti (G.), Mineralien d. Gneifs v. Borgone 930.
Pionchon (J.), Spezifische u. Schmelzwärme d. Aluminiums 446.
Pirsson (L. V.), Mineralogische Notizen 751. — Siehe: Weed (W. H.).
Pitsch (O.), Anbauverss. mit Runkelrüben 590. — Kartoffelverss. 888.
Pjatnitzky (P.), Rotspiefsglanzerz 492.
Plagge, Feldflaschen u. Kochgeschirre aus Aluminium 599.
Planck (M.), Erwiderung 147.
v. Planta (A.) u. Schulze (E.), Best. d. Stachyosegehalts d. Wurzelknollen v. Stachys tuberifera 736.
Plimpton (R. T.), Metallderivv. d. Acetylens 154
Plöchl (J.), siehe: v. Miller (W.).
Ploner (P. J.), Granat-Granulit in Tirol 128.
Pöhl (A.) Physiologische Wrkg. d. Spermins 489. — Rolle d. Spermins bei Oxydationen 876.
Poirrier (A. F.), Darst. v. Azoaminen durch Reduktion v. Azofarbstoffen, welche v. Nitraminen abstammen 384*.
Poleck (Th.), Jalapin 786.
Politis (G.), Bedeutung des Asparagins als Nahrungsstoff 537.
Pollock (J. H.). Reagenzien für Goldextraktion 431*.
Pope (W. J.), Krystallformen d. Natriumderivv. substituierter Anilss. 166. 463.
Pope (W. J.), siehe: Miers (H. A.).
Portele (K.), Erkennung v. denaturiertem Sprit im Wein 675.
Poulenc (C.), Nickel- u. Kobaltfluorid 205. — Nickel- u. Kaliumfluorid 568.
Pratesi (L.), Übersättigte Lsgg. v. Kohlensäure 504.
Pratt (J. H.), siehe: Pearson (S.).
Prescott (A. B.), Nachw. d. Arseniks 758.

Preston (H. L.), Meteorit von Kenton County 496. — Meteorit v. Farmington 989.
Přibram (R.), siehe: Handl (A.).
Přibram (R.) und Glücksmann (C.), Verh. v. Thiocarbonaten zu Phenolen 573.
Prillieux u. Delacroix, Phialea temulenta 224.
Prior (E.), Karamelisierung durchfeuchteten Malzes 142. — Trennung u. Best. d. Säuren im Bier, Würzen, Malz und dergl. 943.
Prior (G. T.), siehe: Miers (H. A.).
Přiwoznik (E.), Bildg. v. Schwefels. aus Leuchtgas 680. — Bildg. v. Schwefels. und Ammoniumsulfat durch brennendes Steinkohlengas 732. — Schmelzen und Dichtebest. d. Tellurs 962.
Procter (H. R.), Technische Analyse v. Gambir etc. 63.
Proskauer (B.), Glycerinbest. in vergorenen Getränken 190.
v. Proskowetz jun. (E.), Ausnützung d. Kunstdüngers 856°.
Prudden u. Hodenpyl, Wrkg. v. toten Bakterien im lebenden Körper 52.
Prud'homme (M.), Umwandlung d. Isomeren mit einfacher Kohlenstoffbindung 28. — Natriumsuperoxyd u. seine Anw. in d. Bleicherei 349. — Umwandlung d. Anilins in Nitrobenzol 575.
Pullinger (W.), Platintetrachlorid 36.
Pulvermacher (G.), Mandelsäureamid 361. — Kondensationen mit Formaldehyd 742.
Pulvermacher (G.) u. Löb (W.), Carbazol 744.
Pum (G.), Umwandlungen d. Cinchonins 831.
Purdie (T.) u. Walker (J. W.), Spaltung d. Milchs. in ihre optisch aktiven Komponenten 352. 702.
Purfürst (C.), siehe: Ehrenberg (A.).
Purgotti (A.), Neue Hyposulfonss. 316.
Puschl (C.), Wärmeausdehnung des W. 281. — Elastizität d. Gase 564.

Quantin (H.), Analyse v. Gemischen v. NH_3 u. Methylenamin 994.

Rabinerson (J.), siehe: Michaelis (A.).
Raisonnier (L.), Rückstand v. d. Darst. d. Propylenglykols 452.
Rammelsberg (C.), Beurteilung u. Wert v. Mineralanalysen 257. — Leucit-Nephelingruppe 591.
Rampini, Butylidenanilin aus Anilin u. n-Butylaldehyd 407.
Ramsay (W.), siehe: Chorley (J. C.).
Ramsay (W.) u. Aston (F.), Atomgewicht d. Bors 504.
Rapp (G.) u. Besemfelder (E.), Zuckerbest. mittels α-Naphtols 272.
Rau (A.), Bernsteins. 155.
Raulin (J.), Einfl. d. Bodens auf d. Vegetation 124.
Rauter (G.), Siliciumtetrachlorid 284. — Siehe: Seubert (K.).
Raves, Mineralkautschuk 684.
Rayner (G. H.), siehe: Webb (G.).
Read, Holliday und Söhne, Limited und Brookes (A. G.), Fabrikation von Azofarben 984*.
Reatz (W.), Dreifuſs v. Glas 693. — Gasentwicklungsapp. 695.
Redeker siehe: Athenstädt.
Rehe (E.), siehe: Nietzki (R.).
Reid (A. F.), Pipetten zum Messen giftiger Fll. 774.
Reimer, siehe: Haarmann.
Reinhardt (C.), Best. d. Gesamtkohlenstoffes im Eisen 549.
Reinhardt (G.), Strontianrückstände der Melasseentzuckerungen 812.
Reinke (O.), Vergärung von Maltosen u. Maltodextrinen 236.
Reinsch (A.), Sterilisierte eiweiſshaltige Nährböden 331.
v. Reis (M. A.), Thomasschlacke 120. — Best. v. Mangan im Eisen 940.
Reissert (A.), α-Phenylhydrazidopropions. 743.
Reissert (A.) u. Junghahn (A.), Pr-3-methyl-α-naphtindol 745.
v. Rekowski (L.), siehe: von Dzierzgowski (S.).
Remmler (H.), Kobalt 892.
Renard (A. F.), siehe: Murray (J.).
Rennie (E. H.) und Goyder jun. (G.), Harze v. Ficus rubiginosa und macrophylla 1020.
Rennie (H. W.) und Derrick (W. H.), Probieren v. Zinnerzen 632.
Retgers (J. W.), Isomorphismus 257. 258. — Sand d. niederländischen Dünen 980.
Reuter (L.), siehe: Krafft (F.).
Reverdin (F.) u. De la Harpe (Ch.), Darst. des Dinitrophenols $C_6H_3(OH)^1(NO_2)^2(NO_2)^4$ 40.
Rheinsdorff (Th.), siehe: Wallach (O.).
Riban (J.), Basische Nitrate v. Zink 152. — Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer 263. — Aufbewahrung eisenhaltiger Mineralwässer 586.
Richards (Th. W.), Atomgewicht von Kupfer 108.
Richet (Ch.), Einfl. d. Metallsalze auf d. Milchsäuregärung 222.
Richmond (H. D.), Beziehung zwischen spez. Gew., Fett u. festem Nichtfett in d. Milch 582. — Dest. d. Butters. 674.
Richmond (H. D.), Leffmann u. Beam's Methode d. Fettbest. in d. Milch 635.
Richmond (H. D.) u. Off (H.), Masrit 124.

Rickard (W. T.), Verbesserungen in der Extraktion v. edlen Metallen aus Erzen 686*.
Rieckmann (A.), Albumindiaphragma für elektrolytische Zellen 767*.
Riedel (J. D.), Dulcin 1032.
Rieth)R.), Eiweifsmilch 101.
Riggs (R. B.), Trennung d. Magnesiumchlorids v. d. Chloriden v. Natrium und Kalium 553.
Rimbach (E.), Verh. optisch aktiver Körper in Gemischen zweier Lösungsmittel 388.
Ringer (S.), Einw. v. Calciumchlorid auf Eiweifs 177.
Rinne (F.), Doppelbrechung im konvergenten polarisierten Lichte 298. — Olivin- u. Plagioklasskelette 299. — Heulandit- u. Desmingruppe 299.
Ripper (M.), Eine neue Wägebürette 194. — Gewichtsanalyse d. Schwefels. 628.
Rischgitz (E.), Behandlung von Torf 984*.
Ritter (A.), siehe: Cremer (M.).
Roberts-Austen (W. C.), Schmelzpunkte d. Goldaluminiumlegierungen 107.
Robson (J.), Extraktion der in W. gel. Gase 422.
Roch (G.), Salicylschwefels., ein Reagens auf Eiweifs 187.
Rockosch, Aluminium aceticum solutum 256.
Röhmann (F.), Diastatisches Ferment d. Lymphe 82.
Rodger, Antimonschmelzverf. 984°.
Rösing, Bleiverarbeitung in d. Bessemerbirne 984°.
Rohde (G.), Benzyliden-p-nitranilin und HCN 408. — Äthylaldoxim 408. — Siehe: v. Miller (W.).
Rohrmann (L.), Erzeugung hochprozentiger Essigs. 144*.
Roos (A.), Gehaltsbest. d. rohen Carbolsäure 1034. — Siehe: Krafft (F.).
Roozeboom (H. W. B.), Löslichkeitskurve für Salzpaare 698. — Hydrate d. Eisenchlorids 954.
Rosenbach (O.), Chroms. als Reagens a. Eiweifs u. Gallenfarbstoff im Harn 557.
Rosenberg (S.), Einfl. körperlicher Anstrengung a. d. Ausnutzung d. Nahrung 250.
Rosenbusch (H.), Struktur u. Klassifikation d. Eruptivgesteine 845.
Rosenheim (A.) und Friedheim (C.), Neue Bestimmungsmethode d. Vanadinsäure 59.
Rosenheim (Th.), Vork. von Ammoniak im Mageninhalt 749.
Rosenstiehl (A.), Einfl. der für einen Benzolwasserstoff substituierten Methylgruppe auf d. Eigenschaften d. o-Toluivins 408.
Rosenstiehl (D. A.), Überführung von Disazofarbstoffen in Trisazofarbstoffe 1016*.
Ross (B. B.), Die Konstante bei Clerget's Inversionsprozefs 854.
Rothberg (M.) u. Auchinvole (W. A.), Best. d. Phosphors 424.
Rothe (F.), siehe: Michaelis (A.).
Rothe (J. W.), Trennung d. Eisens von anderen Elementen 554.
De Roubaix (E. A.), siehe: Stein (E. A.).
Rousseau (G.) und Tite (G.), Basische Nitrate 106. — Kadmiumhydrosilikat 106. — Zers. basischer Nitrate durch W. 396.
Rouvier (G.), Fixierung von Jod durch Stärke 163.
Roux, Schnelle Best. d. Peptone im Harn 134.
Rovighi (A.), Einw. der Antipyretica a. die Ausscheidung der Ätherschwefelss. im Harn 336.
Rozycki (P.), Best. d. Al in Stahl, Bronze u. Ferroaluminium 1047.
Rubner, Wichtige Eigenschaften unserer Kleidungsstoffe 726.
Rubricius (H.), Abgeänderte Form des Wiborgh'schen Kohlenstoffbestimmungsapparates 185.
Rudnew (W.), Molekularverbb. d. Amine 867.
Rudolph (Ch.), Naphtalintrisulfosäure u. Derivv. derselben 110. — Bilsenkrautvergiftung u. Atropinvergiftung 800.
Rüdel (G.), Einfl. d. Diurese auf die Rk. d. Harns 336.
Rüger (C.), Kaiser Friedrich-Quelle in Offenbach 595.
Rügheimer (L.), Kondensation zwischen Aldehyden u. Benzoylpiperidin 418.
Rüst (C.), siehe: Nissenson (H.).
Ruhemann (S.) und Morrell (R. S.), Dicarboxyglutacons. 896.
Ruhl (J.), p-Thiophenylhydrazin u. Thionylthioanilin 361. — Siehe: Michaelis (A.).
Ruhnke, Gewinnung v. Ammoniak aus Saftdämpfen 600.
Ruhsam (R.), Degras 685.
Rung (F.), Behrend (M.) und Wallach (O.), Glyoxalin 511.
Runschke (G.), siehe: Fischer (B.).
Russanow (A.), Einw. v. salpetrigsaurem Silber auf Methylenjodid 735.
Russell (J. R.), Subaërische Verwitterung 935.
Rutishauser (R.), siehe: v. Kostanecki (S.).
Rutley (F.), Manganitkrystalle v. Harzgerode 593.
Rylands (D.), Darst. v. Kohlensäure aus Kalkstein 983*.

Sabatier (P.) und Senderens (J. B.), Einw. v. Stickoxyd auf Metalle u. Metalloxyde 202. 203. — Nitrierte Metalle 447.
Sachs (J.), siehe: Marchlewski (L.).
Sachse (H.), Konfigurationen der Polymethylenringe 825.
Sakurai (J.), Best. der Temperatur von Dampf, der aus kochenden Salzlsgg. aufsteigt 26. — Siedepunkt einer Lsg. von Glaubersalz 28.
Salamon (A. G.), siehe: De Mosenthal (H.).
Salazar u. Newmann, Aufbewahrung d. Schwefelwasserstoffwassers 149.
S'aligny (A. O.), Anthracite v. Skela 1036.
Salkowski (E.), Pentaglykosen im Harn 483. — Nachw. der Kohlehydrate im Harne 852.
Salomon (W.), Best. d. spez. Gew. von Fll. 241. — Beobachtungen aus d. Gebieten d. Cima d'Asta u. d. Mte. Adamello 846.
Salzer (Th.). Jodometrie 756.
v. Sandberger (F.), Ophit als Umwandlungsprod. v. Grammatit 302. — Hyalophan 1037.
Sander (L.), Kondensation v. Propylaldehyd mit Anilin 407.
Sandoz, siehe Kern.
Sanford (P. G.), Analyse d. explosiven Nitroverbb. 547.
Sani (G.), Ätherisches Öl v. Cochlearia Armoracia 530.
Sansoni (J.), Krystallformen d. Kalkspates 663.
Sansoni (L.), Verh. d. Salzs. zu d. Eiweifskörpern 875.
Santi (A.), Lanolin 947.
Sartori (A.), siehe: Fischer (B.).
Sartori (G.), Stutenkäse 369.
Sauer (E.), siehe Weber (R.).
Saxl (J.) und Oberländer (L.), Darst. eines wasserbeständigen Klebstoffs 952*.
Scacchi (E.), Hauerit 379.
Scala u. Alessi, Übertragung v. Krankheiten durch künstl. Butter 658.
Schaap (J.), Trennung v. Salicyls. und Benzoës. 558.
Schäfer (A.), Trional u. Tetronal 660.
Schärges, Chloroform 117. — Sozal 587. — Präparate zu Desinfektionszwecken 1033.
Schafarzik (F.), Seltene Gesteinseinschlüsse in ungarischen Trachyten 378.
Schaffer, Fälschungen in d. Schweiz 728.
Schall (C.) u. Paschkowetzky (S.), Existenz v. Raumisomeren bei Carbodiphenylimid u. Carbodi-p-tolylimid 712.
Schall (C.) u. Uhl (J.), Rkk. d. Natriumsulfonsäurephenylesters auf Jodoform 164.
Scharfenberg (O.), siehe Zincke (Th.).
Scheffler (H.), Drainagewässer 121.
Scheibler (C.) und Mittelmeier (H.), Die sog. Isoarabins. 317.
Scheiding (F.), Tabelle zur Berechnung d. Phosphors. bei Anw. v. 0,5 g Substanz 538.
Scheidt (M.), siehe: Magnanini (G.).
Scheurer-Kestner, Heizkraft d. Steinkohlen 605.
Schiff (H.), Polymethylenbasen aus Benzidin u. Tolidin 321. — Amidotolylurethan 356.
Schiff (H.) u. Vanni (A.), Amido- und Urethanotolyloxamss. 215.
Schiff (R.), Isomerie 68.
Schiffer (A.), Die nicht krystallisierbaren Prodd. d. Einw. d. Diastase auf Stärke 825.
Schifferer (A.), Verlauf des Maischprozesses 1011.
Schillbach (H.), Schaumkalk bei Jena 378.
Schindler (T.), Einw. v. Schwefels. auf p-Trimethyläthylidenmilchs. 571.
Schjerning (H.), Chemie d. Mangans 35. — Best. v. Kalk u. Magnesia 425.
Schlagdenhauffen (F.), s.: Heckel (E.).
Schliemann (J.), siehe: Lellmann (E.).
Schlüter (G.), Bakterien auf saurem Nährboden 228.
Schmelcher (A.), Glykokollderivv. 645.
Schmid (E.), siehe: Lunge (G.). — Siehe: Nobbe (E.).
Schmid (H.), Verbesserung des Anilinschwarz 984°.
Schmidmer (E.), siehe: Fischer (E.).
Schmidt (A.), Bournonit 663.
Schmidt (Ch.), siehe: Witt (O. N.).
Schmidt (E.), Scopolamin 47. — Berberisalkaloide 112. — Hyoscin 721.
Schmidt (F. W.), Läfst sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen? 306. — Siehe: Krüss (G.)
Schmidt (G. C.), Einw. v. Salpeters. auf Kaliumdichromat 892.
Schmidt (J. H.), Best. v. Chinin in Chinarinden 946.
Schmidt (O.), Gewinnung v. Zellstoff 688*.
Schmitt (K.), Weinanalyse 1009.
Schmitter, Bodenimpfung 122.
Schmitz-Dumont (W.), Unlösl. Schwefel 731.
Schmitz u. Toenges, Darst. v. Dioxyfettss. 1087*.
Schneegans (A.) und v. Mering (J.), Chem. Konst. u. hypnotische Wrkg. 367.
Schneider (E. A.), Kolloidales Silber 36. — Feste Lsg. 819. — S.: Clarke (F. W.).
Schneider (L.), Chem. Unters. d. Stahles 759.
Schnelle (W.) und Tollens (B.), Multirotation d. Rhamnose u. d. Saccharine 513. — Rhamnons. 514. — Glykons. 514. — Galaktons. u. Galaktonsäurelakton 515.
Schöneis (W.), Best. d. Aluminiums im Stahl etc. 132.
Schönwerth (A.), Hühnercholeraepizootie 659.

Schöpff (M.), Akridonderivv. 170. — Einw. v. Anilin auf die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbons. 784.
Schöpp (R.), Eisengehalt v. Glycerin 186. — Siehe: Fasbender (R.).
Scholl (H.), Giftige Eiweifskörper bei Cholera asiatica 795.
Schrage (F.), Bodenunterss. in d. ostfriesischen Marschen 122.
Schram (A.), Analyse des Chilisalpeters 628.
Schranzhofer(F.),s.:Goldschmiedt(G.).
Schrauf (A.), Metacinnabarit 259. — Erhitzungsapp. f. mikroskopische Präparate 385.
Schreib (H.), Reinigung v. Dampfkesselspeisewasser 677.
v. Schreider (M.), Mischkulturen von Streptokokken u. den Diphtheriebacillen 724.
Schreinemakers (F. A. H.), Doppelsalz v. Jodblei u. Jodkalium 1064.
v. Schröder (J.) u. Pässler (J.), Gerbstoffabsorption d. Haut 277. 1054.
Schröder (M.), siehe: Stahl-Schröder (M.).
Schucht (L.), Verarbeitung eisenreicher Phosphate 232.
Schuckmann (F.), Einw. v. Aldehyden auf Phenyl-o-naphtylendiamin 709.
Schüpphaus (R. C.), Alkohole v. Fuselöl 206.
Schütz (J.), Aräosaccharimeter 756.
Schützenberger(P.),Carbosiliciumverbb. 33. — Nickel 107. — Konst. der Peptone 481.
Schulthess (O.), siehe: Michael (A.).
Schultze, Einfl. d. Fütterung a. d. Beschaffenheit der Milch 1023.
Schulz (H.), Sauerstoffverbb. d. Arsens unter d. Einfl. d. Protoplasmas 251.
Schulz (L.), Schmutzgehalt d. Würzburger Marktmilch 231.
Schulze (B.), Getrocknete Getreideschlempe 298.
Schulze (C.) u. Tollens (B.), Holzgummi u. Pentosane als Bestandteile d. inkrustierenden Substanzen d. verholzten Pflanzenfaser 288. — Multirotation d. Zuckerarten 458. — Pentosane 458. — Xylose aus Quittenschleim 458. — Xylose und ihre Drehungserscheinungen 513. — App. zum Verdampfen im Vakuum 561.
Schulze (E.), β-Galaktan 400. — Stickstoffhaltige Bestandteile d. Keimlinge v. Vicia sativa 797. — Siehe: v. Planta (A.).
Schulze (H.), Mineralogisches aus Tarapacá 377. — Ein neues Mineral 930.
Schuster (F.), Einw. v. Benzaldehyd auf α-α'-Lutidin 417.
Schuster (J. F.), Magnesium und seine hauptsächlichste Anw. 598.
Schwalm (A.), siehe: Delisle (A.).
Schwarz (R.), Tetanus virus 227.
Schweifsinger (O.), Versuchspflanzen v. d. Rieselfeldern Berlins 134.
Sebelien (J.), Haltbarkeit d. Milch 728. — Rk. d. Kuhmilch 1024.
Seegen (J.), Zuckerbildg. in d. Leber 84.
Seidel (Fr.), Best. d. Zuckers 1051.
Seidel (P.), Fulminur- u. Desoxyfulminurs. 778.
Seidler (P. R. E.), siehe: Holliday (R.) and Sons.
Seidmann (S.), s.: v. Kostanecki (S.).
Seidner (S.), siehe: Kast (H.).
Seifert (W.), Best. d. Chlors im Wein 56. — Harz- u. Wachsgehalt der Traubenbeeren v. amerikanischen Reben 604.
Seiler (F.), Äther für d. Narkose 117. — Einfl. der Zus. d. Nährgelatine auf die Entw. v. Bakterienkolonien 330. — Gehaltsbestimmung d. rohen Carbols. 1034.
Selwyn (A.), Dawson (G.), Browman (A.), Tyrrell (J.) und Lawson (A.), Geologie v. Canada 380.
Semmler (F. W.), Das äth. Öl d. Knoblauchs 833. — Das äth. Öl d. Küchenzwiebel 833.
Semmola, Toxicität d. Harns 52.
Sendele (A.), Analyse d. Honigs 428.
Senderens (J. B.), Einw. d. Schwefels auf d. Salze mehrbasischer Säuren bei Ggw. v. W. 454. — Siehe: Sabatier (P.).
Senff (Th.), Temperaturen u. Wassergehalte d. Malzes beim Trocken- u. Darrprozesse 237.
Senger (O.), Absinthiin 50.
Senus, siehe: van Senus.
Seubert (K.) u. Rauter (G.), Wassergehalt d. Cuprioxalats u. d. Cuprioxalatammoniaks 778.
Severini (O.), siehe: Balbiano (L.).
Seyewetz (A.), siehe: Lumière (A.).
Shamel (C. H.), Eupatorin 50.
Sharpless (F. F.), siehe: Lane (A. C.).
Shaw (G. E.), Hexajodbenzol 737.
Shenstone (W. A.), Adhäsion v. Quecksilber an Glas 36.
Shenstone (W. A.) und Beck (C. R.), Platinchlorür 36.
Sherwood (W.), Tinte zur Reproduktion 431*.
Shimer (P. W.), Sammelgefäfs für mikroskopische Ndd. 543.
Shimoyama (Y.), Neue ungesättigte Fetts. 646.
Shimoyamo (Y.) u. Ono (H.), Vork. d. Thymols im äther. Öle v. Mosula japonica 618.
Sickenberger (E.), Briefe a. Egypten 988.
Siedel (J.), Milchprod. u. Genossenschaftsmolkereien 1082.
Siedler (P.), Kohlensäuregehalt d. dest. W. 107. — Nachw. d. Cholerakeimes im Trinkw. 924.

Siegfeld (M.), Einw. v. Anilin auf Benzil 652.
Siegfried (M.), Chem. Eigenschaften d. retikulierten Gewebes 747.
Sieker (F. A.) u. Kremers (E.), Menthen 479.
Siemens, Bakteriolog. Wasserunters. 796.
Siegfeld (M.), siehe: Auwers (K.).
Sigmund (W.), Beziehungen zwisch. fettspaltenden und glykosidspaltenden Fermenten 579.
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
Silberet, siehe: Boinet.
Simonini (A.), Abbau d. fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen 155.
Simpson, siehe: Brooke.
Sior, Bakteriengehalt d. Milch 803.
Siringo (G.), siehe: Peratoner (A.).
Skertchly (W. P.), Stickstoffbest. 993.
Skraup (Z. H.), Umwandlung d. Chinaalkaloide in Isomere 916.
Sloane (T. O.), Elektrolytische Best. d. Metalle 54.
Smith jun. (C. H.), Eisenerz v. Clinton 669. — Drittes Vork. v. Olivinfels i. New-York 754.
Smith (E. F.), Einw. metallischen Molybdäns u. Wolframs auf Lsgg. v. Silber, Gold u. anderen Metallen 285. — Elektrolytische Trennung des Pt u. Pd vom Ir 1049. — Siehe: Keller (H. F.). — Siehe: Lorimer (W. S.).
Smith (F. J.), Quecksilberpumpe 241.
Smith (G. H.), Behandlung v. Harzen 431*.
Smith (I. J.), siehe: Norton (T. H.).
Smith (J.), siehe: Nicolle (P. W.).
Smith (J. C.), Maisöl 317.
Smith (J. G.), Gewebe wasserdicht zu machen 687*.
Smith (W.) und Chlorley (J. C.), Lösliche und harzähnliche Bestandteile der Kohle 605.
Smith (W.) u. Elmore (W.), Darst. von Stickoxydul 766*.
Smith (W. J.), Physiologisches Verh. d. Sulfonals 490.
Smyth jun. (C. H.), siehe: Smith jun. (C. H.).
Synder (H.), Verhältnis zwischen d. Gehalte einer Milch an Fibrin u. d. Ausrahmungsgrade ders. 298.
Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Darst. d. Leukobasen d. Triphenylmethans 191*.
Sohnke (L.), Zwei Theorien d. Krystallstruktur 491. — Struktur der optisch-drehenden Krystalle 1016*.
Solly (R. H.), Mineralien v. d. Apatitgängen zu Noerestad 592.
Soltsien (P.), Best. d. Kohlens. in d. gewöhnlichen süßen Gewässern 185.
v. Sommaruga (E.), Stoffwechselprodd. v. Mikroorganismen 722.
v. Sonnenthal (R.), Dissociation in verd. Tartratlsgg. 346.
Sostegni (L.), Best. d. freien Weins. 674.
Soxhlet, Anforderungen d. Gesundheitspflege an d. Beschaffenheit d. Milch 804.
Spackman (Ch.) Fabrikation v. Portlandcement 338.
Spica (P.), Mineralw. v. Monte di Malo 193.
Spiegel (L.), Einw. d. Phenylhydrazins auf Cantharidin 50. 919.
Spiegler (E.), Bakteriologisches Verhalten d. Thiophendijodids 723.
Spiller, siehe: Brooke.
Spindler (H.), Proteïnmehle 1029.
Sponholz (K.), Best. d. Thalliums 994.
Sponholz (K. u. E.), Fällung d. Thonerde in Ggw. v. Li-Salzen 994.
Spring (W.), Bildg. v. Trithionat durch d. Einw. v. Jod auf ein Gemisch v. Sulfit u. Thiosulfat 29. — Gleichgew. chem. Systeme 389.
Spring (W.) u. Lucion (M.). Entwässerung d. Kupferoxydhydrates 895.
Squibb (E. R.), Angenäherte Best. des Harnstoffs im Harn 270.
Stahl, Farbenrkk. aromatischer Trisyverbb. 1049.
Stahl-Schröder (M.), Zurückgehen der wasserlösl. Phosphors. im Boden 1075.
Stantien und Becker, Entrinden von Bernstein, Kopalen und verw. Harzen 1088*.
Stark (M.), Anilinvergiftung 366.
Starling, Aufsuchen d. Peptons in Gewebsfil. 873.
Starting (A.), Benzoësäuredarst. 587.
Staudenmaier (L.), Tesseralkies 493.
Stavenhagen (A.), siehe: Claus (A.).
Stebbins jr. (J. H.), Einw. v. Schwefels. auf Hydrochinon 40.
Stein (E. A.), Bergé (A. H. J. B.) und de Roubaix (E. A.), Verseifung von Fettkörpern durch Behandlung m. schwefl. Säure od. Disulfit unter Druck 311*.
Sternberger (Th.), Ein neues Uranpecherzvorkommen im Přibramer Bergbau 842.
Stewart (A. J.), siehe: Fischer (E.).
Stewart (W.), siehe: French (A.).
Stift (A.), Analytische Wage mit Gewichtsauflegungsvorrichtung bei geschlossenem Kasten 856*. — Siehe: Neumann (S.). — Siehe: Strohmer (F.).
Stift (A.) u. Kruiss (J.), Wasserbest. in Rohzuckern 631.
Stillman (Th. B.), Analyse von Dampfcylinderabsätzen 639. — Cyannatrium als Bestandteil v. Cyankalium 822.
Stillwell (J. S.) u. Austen (P. T.), Anw. d. elektrisch. Lichtbogens zur quantitativen Analyse 179.
Stock (W. F. K.), Stickstoffbest. in organ. Körpern 182. 547.

Stoeder (W.), Best. v. unverseifbaren Kohlenwasserstoffverbb. in fetten Ölen, Schmalz u. Wachs 560.
Stohmann (F.), Kalorimetrische Unterss. 28. 819. — Verbrennungswärmen organ. Verbb. 819.
Stohmann (F.) u. Kleber (C.), Hydrierung geschlossener Ringe u. Konst. d. Camphers. vom thermochem. Standpunkte 28.
Stohmann (F.) und Langbein (H.), Isomere Allyl- u. Propenylverbindungen 819.
Stokes (H. N.), Katalytische Wirkung von $AlCl_3$ auf Kieselsäureäther 1017.
Stoklasa (J.), Monomagnesiumphosphat 33. — Bedeutung d. löslichen Form v. Nährstoffen für die Produktion d. Zuckerrübe 295. — Ersatz v. Chilesalpeter durch Ammoniumsulfat 589.
Stolz (F.), p-Phenetylhydrazin u. p-Äthoxyantipyrin 75.
Stone (W. E.), Synthese d. Zuckerarten 68.
Stortenbeker (W.), Chlorjodverbb. 700.
Strache (H.), Best. d. Carbonylsauerstoffs u. d. Acetons 74.
Strache (H.) u. Kitt (M.), Oxydation d. Phenylhydrazins 75.
Strafsmann (H.) u. Levy (M.), Einw. d. Konzentration d. Alkohols auf die Extraktion v. Hopfen 605.
Strauss (R.), Anilacetessigester 408.
Streatfeild (F. W.), siehe: Meldola (R.).
Strebel (V.), Gründung auf Lehmboden 856*.
Streintz (F.), siehe: Neumann (G.).
Striegler, Best. d. Invertzuckers mit dem Soldaini'schen Reagens 309.
Strohmer (F.), Briem (H.) u. Stift (A.), Nährstoffverbrauch u. die Stoffbildg. d. Zuckerrübe im zweiten Wachstumsjahre 122.
Strohmer (F.) u. Stift (A.), Chemisches über d. Wurzelkropf 128. — Chem. Wirksamkeit d. Braunbeck'schen Eiweifsfänger 764.
Stroink jun. (J. H. H.), Darst. v. gerbsaurem Chinin 721. — Creolin f. inneren Gebrauch 1032.
v. Strombeck (H.), Ammoniakgas-Kompressoren 17. — Spez. Wärme v. Kochsalzlsgg. 731. — Zus. v. käuflichem u. fl. Ammoniak 733. — Zusätzliche Bemerkungen über die Zus. käuflichen fl. Ammoniaks etc. 733.
Strüver (G.), Granit des unteren Valsesia 1038.
Stutzer (A.), Denaeyer's Pepton 256. — Analysen von krankem und gesundem Zuckerrohre 296. — Wertverminderung d. Ölkuchen durch zu starke Erhitzung 298. — Wird rohes Rindfleisch schneller verdaut als gekochtes? 336. — Ermittlung der „löslichen" Bestandteile des Kakaos 676. — Trokene Biertreber 985. — Analyse von Handelspeptonen 995. — Verdaulichkeit der Eiweifsstoffe 1026.
Sudborough (J. J.), Isomere Umwandlungen in d. Stilbenreihe 363.
Suhr (E.), Best. d. Glycerins 307.
Supino (R.), Best. d. Acetons im Harne 675.
Syrkin (N.), Kohlenlager im Donezkibassin 936.
Szadeczky (J.), Petrographische u. geologische Verhältnisse d. zentralen Teiles der Tokaj-Eperieser Gebirgskette 379.
Szilàgyi (J.), Unterss. v. ungarischen Maisgattungen 234.
Szymanski (St.), s.: Friedländer (P.).

t., Milchunters. in d. Käserei 944.
Täuber (E.) u. Halberstadt (E.), Synthese d. Diphenylenoxyds 745.
Tammann (G.), Metaphosphate 31. — Permeabilität von Niederschlagsmembranen 700.
Tappeiner (H.), Pharmakologische Wrkg. d. Phenyldimethylpyrazolsulfos. 657.
Tappeiner (N.), siehe: Brandel (J.).
Tasselli (E.), siehe: Mariani (G.).
Tassinari (G.), Best. d. chem. Ortes in Dioxythiobenzolen 521.
Taussig (O.), Blutbefunde bei akuter Phosphorvergiftung 661.
Tavel (E.) u. Tschirch (A.), Jodtrichlorid 656.
Tcherniac (J.), Krystallwassergehalt d. Rhodanbariums 649. — Geschichte d. Rhodanacetons 702. — Rhodanaceton, Best. u. Darst. 703. — Monochloraceton 736.
Teed (F. L.), Nachw. u. Best. kleinster Mengen v. Blei in Ggw. v. Kupfer und Eisen 556.
Tenne (C. A.), Sigterit u. Albit 261.
Terreil (A.), Krystallisiertes basisches Zinknitrat 447.
Thaddeef (K.), Reaktionen zum Bestimmen d. Mineralien 374.
Thal (K.), Einw. v. salpetriger Säure auf Acetbernsteinsäureester u. Diacetbernsteinsäure 157.
The Clayton Aniline Company Limited u Hall (J.), Fabrikation v. Farbstoffen 983*.
Thede, Neuerungen in d. Paraffin- und Mineralölindustrie 607.
The Liverpool Patent Soap Company Limited, Darst. einer Mineralölseife 952*.
Thiel (J.), Mineralien des bayrischen Waldes 840.

Thiele (E.), DD-best. v. Jod in verschiedenen Atmosphären 30.
Thiele (J.), Nitro- u. Amidoguanidin 68. 402.
402. — Azodicarbons. 518.
Thilo (J.), siehe: du Bois-Reymond (R.).
Thörner (W.), Unters. d. Milch auf Tuberkelbacillen 78. — Best. v. Schwefel in Eisen u. Stahl 131. — Verhältnis des Rahmgehaltes zum Butterfettgehalt der Milch 187. — Fettbest. in Milch und Milchprodd. 429. — Anw. d. Zentrifuge bei analytischen und mikroskopischen Arbeiten 539. — Milchsäurebest. 808.
Thomas (E.), siehe: Berend (L.).
Thomas (T. C. J.) Glasfabrikation 686*.
Thoms (H.), Derivv. d. Eugenols u. anderer Phenole 109.
Thoms (O.), Neues Pepsinpräparat 120.
Thomson (J.), Thermochemie d. Hydrazins u. d. Hydroxylamins 148.
Thomson (J. St.), Aragonit v. Shetland 593.
Thorion (H.), siehe: Guérin (G.).
Thorpe (T. E.), Ein Vorlesungsvers. zur Veranschaulichung d. Phänomens v. Kohlenstaubexplosionen 29.
Thürach (H.), Geognostische Beschreibung d. Insel Südgeorgien 382.
Thugutt (S. J.), Mineralchemische Studien 594. 884.
Thwaite (B. H.), Brennstoffe u. Best. v. deren Heizwerten 342.
Tigerstedt (A.), Einw. v. alkoholischem Kali auf d. Anilide, Toluide u. Naphtalide d. α-Brompropion-, normal- u. -isobutters. 901.
Tilden (W. A.), Umwandlung v. Isopren in Kautschuk 115.
Tilden (W. A.) u. Armstrong (H. E.), Isomere Naphtalinderivv. 915.
Tissot (G.), siehe: Michael (A.).
Tite (G.), siehe: Rousseau (G.).
Tivoli (D.), Phenylanilcyanamid u. β-Diphenylsemithiocarbazid 868.
Toenges, siehe: Schmitz.
Töhl (A.), Chlordurolsulfos. 737. — Siehe: Heise (R.).
Töpfer (G.), siehe: Freund (E.).
Tognini (F.), Gesteine Liguriens 934.
Toldt (F.), Hochofenschlacken 137.
Tollens (B.), siehe: Flint (E. R.). — Siehe: Günther (A.). — S.: Schnelle (W.). — Siehe: Schulze (C.).
Tommasoli (P. L.), siehe: Daccomo (G.).
Tommasoli u. Vicini, Kaliumdithiocarbonat 836.
Tornquist (A.), Krystallographische Unterss. an organ. Verbb. 644.
Torrey (J.), Bestimmung d. Schwefels in Schlacken 265.
Trambusti (A.), Kultur d. anaëroben Nikroorganismen auf festem, durchsichtigem Nährmittel 330.
Trapesonzjanz (Ch.), siehe: Bischoff (C. A.).
Traube (H.), Pseudobrookit v. Arany Berge 375.
Traube (J.), Molekularvolume gelöster Stoffe 697. — Elektrolytische Dissociation 1061.
Traube (W.), Amid u. Imid d. Schwefelsäure 648.
Trausnitz (G.), α-Methyl-β-äthylpyridylalkin 417.
Treadwell (F. P.), Schwefelbest. 545.
Trench (C. C.), siehe: Hodgkinson (W. R.).
Trevor (J. E.), Messung kleiner Dissociationsgrade 859.
Trillat (A.), Antiseptische Eigenschaften d. Formaldehyds 224. — Siehe: Berlioz (F.).
Trillich (H.), Mischgas 680.
Trimble (H.), Gerbstoff aus Kastanienrinde 72.
Tropenas (A.) u. Wells (A. E.), Best. Kohlenstoff im Stahl 766*.
Truchanowsky, Wrkg. d. Düngstoffe auf die Ertragsfähigkeit d. Bodens 296.
Truman (E. B.), Färben von seidenen Geweben 983*.
Tschaplowitz (F.), Best. v. Thon und Sand im Boden 1047.
Tscherven-Iwanoff (N.), Darst. des polymeren Di- u. Trichloracetonitrils 512.
Tschirch, Trichosanthin u. Thallochlor 58. — Jodtrichlorid 149. — Siehe: Tavel (E.
Tucker (W. G.), Fälschungen in d. Vereinigten Staaten 232.
Turner (Th.), siehe: Barrows (A. E.).
Tust (K.), Bromopians. 325.
Typke (P. G. W.), Darst. gewisser Phosphorverbb. 430*.
Tyrrell (I.), siehe: Selwyn (A.).

Uffelmann, Sparstoffe 1024.
Uhl (J.), siehe: Schall (C.).
Ulffers (F.), siehe: Bistrzycki (A.).
Ulsch (K.), Wrkg. d. Eisenkupferpaare auf Nitrate und Nitrite 700.
Ungerer (A.), Filtriermethode 541.
Uschinsky, Schwefelwasserstoffvergiftung 800.

Valentiner (F.), Künstl. Moschus 70.
Van den Berghe (J.), Fälschungen in Belgien 877.
Van der Klip, Piperazin als Harnsäure lösendes Mittel 799.
van der Marck (J. L. B.), Kolorimetrische Best. d. Salpeters. im Trinkw. 56.
van Dorp (W. A.), siehe: Hoogewerff (S.).
Van Eyk (J.), Aldehydartige Stoffe in flüchtigen Ölen 872.

Van Hamel Roos, Wincarnis 583. — Bleichpulver für Brot 584. — Mittel zur Verdoppelung der Buttermenge 584. — Fälschung von Desinfektionsmitteln 878.
Van Italie (L.), Eine Reaktion auf Antipyrin 60.
Van Laar (J. J.), Thermodynamik der elektrolytischen Dissociation 700.
Van Laer (H.), Kohlenhydratfermente 814.
van Leeuwen (J.), Einfluſs d. Schwefels d. Steinkohlengases auf die Best. des Schwefels 757.
Vanni (A.), siehe: Schiff (H.).
Van Pesch (F. J.), Fabrikation, Verunreinigungen von Leinkuchen u. deren Nachw. 881. — Leindotterkuchen 881.
Van Senus (A. A.), Kultur anaërober Bakterien 619.
Van Senus (A. C. H.), Uneigentliche Gallensteine 879.
Van't Hoff (J. H.), Theorie d. Lsgg. 24.
Van Wisselingh (C.), Korklamelle und Suberin 516. — Samen v. Hyoscyamus niger 1076.
Varet (R.), Neue Verbb. d. Piperidins 529. — Einw. d. Piperidins u. Pyridins auf die Haloide d. Kadmiums 785.
Vas (B.), Anwend. einiger neuerer Eiweiſsreaktionen 942.
Vaubel (W.), Entstehung des Phenylenoxyds 357. — Aufbewahrung des Natriums 778.
Vaudin (L.), Acidität d. Milch 89. — Konst. d. Milch 89.
Veley (V. H.), Bedingung der Reaktion zwischen konz. Salpetersäure u. Metallnitriten 283. — Bildg u. Zers. von salpetriger Säure 962.
Venable (F. P.), Vork. v. Platin in Nordcarolina 670.
Venturoli (G.), Best d. Cyanwasserstoffsäure 57.
Verein für chemische Industrie, Darst. v. Säureanhydriden, Säurechloriden und gechlorten Säuren d. Fettreihe 952*.
Vernon (H. M.), Dissociation v. Elektrolyten in Lsgg. 729. — Rkk. von Ferrisalzen mit Sulfocyaniden 922.
Vèzes (M.), Stickstoffhaltige Salze d. Platins 315. — Ein Chlornitrosalz d. Palladiums 394.
Viccini, siehe: Tommasoli.
Vidal (R.), Einw. v. Metalloidnitriden u. Hydronitriden auf Hydroxycarbonverbb. 397. — Darst. v. Aminen der fetten u. aromat. Reihe 1014*.
Vieth (P.), Butteranalysen 101.
Vignon (L.), Thermische Unters. organ. Körper v. gemischter Funktion 566. — Rotationsvermögen des Fibroins 748. — Darst. und Eigenschaften des Fibroins 978.
Villavecchia (V.) und Fabris (G.), Erkennung d. Sesamols 673.
Villion, Beleuchtung durch Aluminium 608.
Vinassa (E.), Safran u. Safransurrogate 587.
Vis (G. N.), o-Oxäthyl-ana-acetylamidochinolin 45.
de Visser (L. E. O.), Manokryometer 953.
Vitali (D.), Maſsanalytische Best. d löslichen Sulfide 55. — Maſsanalytische Best. d. alkalischen Erden und einiger schwerer Metalle 58. — Veränderungen am Marsh'schen App. 420. — Einw. v. Cyanwasserstoff auf Quecksilberchlorür 516 — Maſsanalytische Best. d. Sulfate im Trinkw. 938.
Vivien (A.), Kalkseife u. Explosionen d. Dampfkessel 596.
Vizern, Alkalidicarbonate 993.
Vochting (H.), Abhängigkeit des Laubblattes von seiner Assimilationsthätigkeit 81.
de Vogüé, Fixierung v. ammoniakalischem Stickstoff durch Stroh 589.
de Vrij (J. E.), Das amorphe Chinaalkaloid 527.
Vullier (V.), siehe: Honman (A.).
Vulté (H. T.), siehe: Waller (E.).

W. (H.), Fortschritte der Aluminiumindustrie 276.
Waage (Th.), Unterscheidung v. Weizen- u. Roggenmehl 640. — Wert- u. Theïngehalt d. Thees 812.
Wachter (W.), Desaurin 174. — Siehe: Meyer (V.).
Wagner (P.), Schwefels. Ammoniak als Düngemittel 985.
Walbaum (H.), siehe: Bertram (J.).
Walker (J.), Dissociationskonstanten organischer Säuren 352. 702. — Darst. v. Alkyljodiden 353. 702. — Methyläther d. Camphers. 745. — Siehe: Brown (C.). — Siehe: Dobbin (L.).
Walker (J. W.), siehe: Purdie (T.).
Walker (W.), Wiedergewinnung von Kohlens. aus Kalköfen 983*. — Siehe: Wallach (O.).
Wallach (O.), Terpene u. ätherische Öle 174. 413. 414. 782. 783. 827. — Erklärung 653. — Siehe: Rung (F.).
Wallach (O.) u. Walker (W.), Sesquiterpene 782.
Wallach (O.) und Rheindorff (Th.), Das ätherische Öl d. Paracotorinde 783. — Gewinnung v. Terpenen aus Harzen 783.
Wallenstein (F.), Margarine 189.

Waller (E.) u. Vulté (H. T.), Analyse v. Chromeisenstein 307.
Wanklyn (J. A.), Wasseranalyse 540. 626.
Ward (M.), Die „Gingerbeer"-Mikroorganismen 226.
Warin (J.), Verfälschung v. Eukalyptol, Buchenholzkreosot u. ätherischen Ölen mit Alkohol 587.
Warren (H. N.), Umwandlung von Antimonglanz in das gelbe Sulfid 137. — Neues Silbererz 493. — Darst. d. Chloride v. Silicium, Aluminium u. anderen Metallen 568. — Scheidung v. Gold, Silber u. Platin 759.
Warwick (H. S.), Elektrolyse v. Metallformiaten 54.
Wasileff. Nährwrkg. roher u. gekochter Milch 490.
Wassermann, siehe: Brieger.
Watson (W.) u. Bentz (E.), Darst. gewisser Chromverbb. für Färberei und Druckerei 278*.
Wdowiszewski (H.), Eine genaue Phosphorbest. im Stahl in zwei Stunden 56.
Webb (G.) und Rayner (G. H.), Fabrikation v. Sauerstoff 983*.
Weber (C. O), Öl- und Eisenflecken in Baumwollzeug 342.
Weber (J.), Das äther. Öl der Blätter v. Cinnamomum ceylanicum 49.
Weber (O.), Sulfotoluylsäureimid (Methylsaccharin) 171.
Weber (R.), Schwefelsäureanhydrid 105. — Objektträger u. Deckgläschen 422. — Zus. des für chem. Geräte geeigneten Glases 627.
Weber (R.) u. Sauer (E.), Zus. des für chem. Geräte geeigneten Glases 596.
Wedemeyer (K.), Bleisaures Calcium 108. — Siehe: Arnold (K.).
Weed (W. H.) u. Pirsson (L. V.), Vork. v. Schwefel, Auripigment u. Realgar im Yellowstone National Park 750.
Wegscheider (R.), Nomenklatur 438. — Esterifizierung d. Opians. 832.
Wehmer (C.), Oxalsäurebildg. durch Pilze 80. — Löslichkeit d. oxalsauren Kalks in d. Pflanze 332.
Weibel (L.), Zus. d. Würzeextraktes 815.
Weibull (M.), Fettbest. im Brot 636.
Weidel (H.) u. Hoppe (E.), Mesityl- u. Mesitons. 574.
Weidel (H.) u. Hoff (J.), Stickstofffreie, aus den Pyridincarbonss. entstehende Säuren 576.
Weigmann (H.), Milchkonservierung 1083.
Weil (A.), siehe: Claus (A.).
Weinberg (B.), Zusammenhang d. Oberflächenspannung des W. mit d. Temperatur 442.
Weinschenk (E.), Ganggestein aus dem Habachthal 128.
Weinschenk (E.), siehe: Kunz (G. F.).
Weinstein (L.), Erdöl v. Peru 129.
Weisberg (J.), Verh. v. Zucker u. Raffinose beim Kochen mit W. 458.
Weiske (H.), Verdaulichkeit des Futters 590.
Wells (A. E.), siehe: Tropenas (A.).
Wells (H. L.), Cäsiumquecksilberhaloide 609.
Wells (H. L.) und Penfield (S. L.), Herderit 495.
Wells (H. L.), Wheeler (H. L.) und Penfield (S. L.), Rubidium- u. Kaliumtrihaloide 151. 446. — Pentahaloide d. Alkalimetalle 349. 822. — Chloraurate u. Bromaurate v. Cäsium u. Rubidium 508. — Doppelhaloide v. Silber und Alkalimetallen 509.
Wells (J. G.), siehe: Morris (G. H.).
Wendler, siehe: Ladenburg (A.).
Wendt (G.), Methylnaphtaline 869.
Werigo (B.), Antwort auf d. Bemerkungen v. Zuntz 92.
Werner (A.), Basisches Calciumnitrat 393.
Werner (E. A.), Thioharnstoffe 39.
Weyl (Th.), Können Cholera, Typhus u. Milzbrand durch Bier übertragen werden? 794. — Siehe: Lazarus (A.).
Weyland (J.), Typhusbacillen 330.
Wheeler (H. L.), siehe: Wells (H. L.). — Siehe Lüdeking (C.).
Wheeler (H. L.) und Penfield (S. L.), Alkalijodate 506.
White jun. (J.), siehe: Morse (H. N.).
White (R. W.), Fabrikation v. Bleiweiß 686*.
Whitehead (C.), Best. kleiner Mengen Gold und Silber 426.
Whittle (C. L.), Ottrelith führendes metamorphisches Konglomerat 845.
Wichmann (F. G.), Best. v. Rohrzucker, Dextrose u. Lävulose in Gemengen 135. 309.
Wiedeburg (O.), Prüfung d. Nernst'schen Diffusionstheorie 861.
Wiedemann (E.), Neutralisationswärmen 817.
Wiesner (J.), Mikroskopischer Nachw. d. Kohle 305.
Wiklund (C. L.), Absorption v. Wasserdampf durch die Hochmoorböden 294.
Wilckens (M.), siehe: Adametz (L.).
Wiley (H. W.), Butterfälschung 480.
Will (H.), Selbstgärung der Hefe 1074.
Willgerodt (C.), Dinitrosoazobenzol 44. — Konst. der Nitrosoazokörper 523. — Konst. d. Nitrosoazoverbb. 743.
Williams (G. H.), Feldspatfreie Intrusivgesteine v. Maryland 381. — Krystalle v. metallischem Kadmium 449. — Anatas aus den Schieferbrüchen v. Buckingham County 752.
Wills (J. L.), Natürl. Phosphate 377. 491.

Wilm (Th.), Rhodiumsalze 569.
Wilson (F. R. L.), siehe: Hughes (R. E.).
Wilson (J. A.), Türkischrotöl 341. — Methode für Butter 942. — Best. v. W. u. freiem Fett in d. Seife 949.
Wilson (T. P.), Filtermaterial 982*.
Windisch (K.), Zus. der Trinkbranntweine 601.
Wingham, siehe: Ball.
Winklehner (H.), Ausströmungen natürl. Kohlens. in Südpersien 750.
Winternitz (H.), Verh. d. Milch bei der Fäulnis 178.
Winton jun. (A. L.), Gunning-Kjeldahl'sche Methode 991.
Wislicenus (J.), Bromadditionsprodd. d. Angelikas. u. Tiglins. 965.
Wislicenus (W.), Synthese d. Stickstoffwasserstoffs. 314. — Äthylester der inaktiven Äpfelsäure 646.
Wisselingh, siehe: Van Wisselingh.
Witt (O. N.), Nölting (E.) und Grandmougin (E.), Derivv. des Indazols 1071.
Witt (O. N.) und Schmidt (Ch.), Azoniumbasen 323.
Woldenberg (M.), Substituierte o-Phenylendiamine 710.
Wolff (C.), Chinazoline 901.
Wolff (H.), siehe: Öbbeke (K.).
Wolff (P.), siehe: Marckwald (W.).
Wolffenstein (R.), Oxydation d. Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd 791.
Wollny (E.), Einfl. der atmosphärischen Niederschläge auf d. Grundwasserstände im Boden 294.
Wollny (R.), Eiweifshaltige Nährböden 225.
Woltering (P.), Aldehyd im Äthylalkohol 60. — Reaktion auf Kunstbutter 188.
Woodmann (D.), Denitrifizierung von Pyroxylin 401.
Wreszinski (H.), siehe: Fischer (O.).
Wright (C. R. A.), Best. d. spez. Gew. von Fll. 17. — Aluminiumlegierungen 314.
Wynne (W. P.), Einw. v. Sulfurylchlorid auf Acet-o-toluid u. Acet-p-toluidid 361.
Wyrouboff (G.), Krystallform d. Metawolframate 824.

X., Milchsäurebest. 639.

Young, B_s-Methylhydrozimmtss. 326.
Young (J.), siehe: Hodgkinson (W. R.).
Yung (E.), Einw. d. farbigen Lichtes auf die Entwicklung d. Tiere 979.

Zahn (W.), Gerben v. Ziegenleder 767*.
Zahorsky (B.), siehe: Lunge (G.).
Zaloziecki (R.), Erdölss. 303. — Bildg. v. Glaubersalz in den Kalibergwerken v. Kalusz 492. — Pyridinartige Basen im Erdöl 495.
Zanetti (C. U.), siehe: Ciamician (G.).
Zanoli (E.), siehe: Goldschmidt (H.).
Zecchini (F.), Molekulargewicht des Metaldehyds 647. — Atomrefraktion d. Elemente für Natriumlicht 858.
v. Zepharovich (V.), Vicinalflächen an Adullarzwillingen 379.
Ziegler (A.), Analyse v. Chromstahl 553. — Best. v. Nickel in Nickelstahl 554.
Ziegler (O.), Filtermacher 889.
Zimányi (K.), Mineralogische Mitteilungen 662.
Zimmermann (R.), Best. d. Phosphors in Stahl u. Eisen 131.
Zink (J.), siehe: Amthor (K.).
Zincke (Th.), Untersuchung über Nitro-β-naphtochinon 216. — Einw. v. Chlor auf Phenole 404.
Zincke (Th.) u. Fuchs (O.), Einw. von Chlor auf 1,3,5-Dioxybenzoës. 740.
Zincke (Th.) u. Latten (M.), Einw. von Chlor auf Nitro-β-naphtochinon in Eisessiglsg. 217.
Zincke (Th.) u. Scharfenberg (O.), Einw. von Chlor auf Nitro-β-naphtochinon in Chloroformlsg. 218.
Zoja (L.), Uroerythrin u. Hämatoporphyrin im Harn 748.
Zucco (A.), Chrysanthemin 617.
Zufall (A.), siehe: Lange (K.).
Zune (A. J.), Oleorefraktometer 671. — Nachw. von Harzölen im Terpentinöl 1051.
Zuntz (N.), Wrkg. d. Sauerstoffes auf die Kohlensäureausscheidung in d. Lungen 91. 92.
Zwillinger (B.), Schnellgerben 1088*.

II. Sachregister.

Abdampfapparat (v. Dzierzgowski u. v. Rekowski) 226.
Abfalllaugen aus metallurgischen Prozessen, Behandlung (Hall) 686*.
Absinthiin (Senger, O.) 50.
Absorptionsspektren dünner Metallschichten (Dudley, W. L.) 23.
Abwässer, städtische, Desinfektion (Pfuhl) 1027.
Acet-akrylsäure (Angeli u. Chiossi) 353.
— — oxim (Angeli u. Chiossi) 353.
— aldehyd, Kondens. mit Aceton (Claisen, L.) 1068.
— aldoxime (Dunstan u. Dymond) 38. 355.
— alyl-harnstoff (Marckwald) 472.
— — naphtylthioharnstoff (Marckwald) 472.
— — tolylthioharnstoff (Marckwald) 472.
— — xylylthioharnstoff (Marckwald) 472.
— amidochlorphenylsulfonpropionsäure (König) 159.
— bernsteinsäureester (Thal) 157.
— essigäther, Konst. (Claisen, L.) 208. — Rkk. (Freer, P. C.) 1018.
— oxim (Münch) 408.
— oxime, pharmakologische Unterss. (Paschkis u. Obermayer) 366.
— toluidid, Einw. v. Sulfurylchlorid (Wynne, W. P.) 361.
— toluidopropionsäure (Bischoff u. Hausdörfer) 468.
— tolylglycin (Bischoff u. Hausdörfer) 646.
Acetophenonthiophenylhydrazon (Ruhl) 361.
Aceton, Best. (Strache) 74; im Harn (Supino) 675. — aus Holzessig (Arends) 679. — Kondens. mit Aldehyd (Claisen, L.) 1068. — Löslichkeit (Krug) 158. — als Lösungsmittel (Krug u. Mac Elroy) 157. — Mengenverhältnisse unter physiologischen u. pathologischen Verhältnissen (v. Engel) 368. — wässerige Lsgg. (Mac Elroy u. Krug) 158.
— resorcin (Causse, H.) 319.
Acetyl-amido-benzophenon (Bischler u. Barad) 973.
— — indazol (Witt, O. N., Nölting, E. u. Grandmougin, E.) 1071.
Acetyl-amido-isophtalsäure (Löwenherz) 780.
— — phenylmethylpyrazolon (Farbwerke) 104*.
— benzoylcyanmethyl (v. Meyer) 109.
— chinaldin (Berend u. Thomas) 719.
— dimethyltrioxybenzophenon (Graebe u. Eichengrün) 73.
— hydrastinin (Freund) 789.
— mandelsäurenitril (Michael u. Jeanprêtre) 72.
— methylamidohydrastylenessigsäure (Freund) 789.
— methylnaphtindol (Reissert u. Junghahn) 745.
— naphtylglycin (Bischoff u. Hausdörfer) 467.
— propionylmethan (Griner) 286.
— salicylsäureäther (Freer, P. C.) 101*.
— schwefelharnstoff (Lange) 487.
— thiophenylhydrazin (Ruhl) 361.
— toluidonormalbuttersäure (Bischoff u. Mintz) 469.
— urethan (Andreocci) 69.
— xanthogenamid (Andreocci) 70.
Acetylen, Darst. (Maquenne) 964. — Derivv. Addition v. Jod (Peratoner) 739. — explosive Kupfer- u. Silberverbb. (Keiser, E. H.) 450. — Metallderivv. (Plimpton, R. T.) 154.
— dicarbonsäure, Addition von Brom (Michael)) 863.
— homologe, höhere (Krafft u. Reuter) 397.
— silber, Darst. a. Acetylendicarbons. (Lossen, W.) 1066.
Acidimetrie (Bornträger) 131.
Acipiperazine (Bischoff u. Trapesonjans) 973.
Ackerboden, siehe auch Boden.
Ackererde, Absorptionsvermögen (Berthelot u. André) 880.
Adipinsäure, Elektrolyse (Brown u. Walker) 511.
Adularswillinge (v. Zepharovich, V.) 379.
Äpfel, Zus. (Kulisch) 78.
Äpfelsäure, Best. im Wein (Manseau) 306. — Homologe (Michael u. Tissot) 865. —

inaktive, Äthylester (Wislicenus, W.) 646.
Äthenoidstruktur (Armstrong, H. E.) 923.
Äthenyl-dimethylamidopyrimidin (Fock) 351.
— dinitrotoluylenamidin (Bistrzycki und Ulffers) 321.
Äther für die Narkose (Seiler, F.) 117.
— bildung (Stohmann u. Langbein) 821.
Äthoxy-antipyrin (Stolz) 75.
— hydracetin (Altschul) 170.
— isobuttersäure-naphtalid (Tigerstedt) 902.
— — toluid (Tigerstedt) 902.
— isobutyrylnaphtalidoisobuttersäurenaphtalid (Tigerstedt) 902.
— salipyrin (Altschul) 170.
— tolunitril (Cassirer) 900.
— toluylthiamid (Cassirer) 900.
Äthylaldoxim (Rohde, G.) 408.
— alkohol als Lösungsmittel (de Bruyn) 698. — Nachw. v. Aldehyd (Woltering) 60.
— amin, selen- u. schwefelhaltige Derivv. (Michels) 967.
— amphiglyoximcarbonsäure (Nufsberger) 413.
— benzol, Einw. v. $AlCl_3$ (Heise u. Töhl) 404. — Einw. v. Malonylchlorid (Béhal u. Anger) 319.
— benzoylcarbonsäure (Zincke u. Latten) 217.
— bromid, Bromierung (Meyer u. Müller) 611.
— chitenidin (Claus) 115.
— chlorid, Chlorierung (Meyer u. Müller) 611.
— cystein (Brenzinger) 162.
— dihydrochinazolin (Wolff) 901.
— homopiperidinsäure (Aschan) 577.
— malonsäure, Elektrolyse (Brown und Walker) 511.
— methylchinolin (Eliasberg und Friedländer) 166; (Sender) 407.
— methylketoxim (Strauss) 408.
— miazin (Bischler u. Barad) 973.
— naphtaline (Wendt) 869.
— naphtindolsulfosäure (Hinsberg) 779.
— oxyvaleriansäure (Aschan) 577.
— phenyloxaminsäure (Guareschi) 518.
— piperidin (Aschan) 577.
— schwefelharnstoff (Lange) 488.
— tetrahydrochinazolin (Wolff) 901.
— toluidin (Bischoff u. Hausdörfer) 468.
— vinylpyridin (Prausnitz) 417.
Äthylen, Explosion mit Sauerstoff (Lean u. Bone) 509. 965.
— diamin, salzsaures (Fock) 351.
— kohlenwasserstoffe, Synthesen (Kondakoff) 570.
— naphtaline (Wendt) 869.
— oxaminsäure (Guareschi) 516.
Äthyliden-aceton (Claisen, L.) 1068.
— amidobenzylalkohol (Paal u. Laudenheimer) 899.
Äthyliden-bromid, Bromierung (Meyer u. Müller) 611.
— chlorid, Chlorierung (Meyer u. Müller) 611.
— cinchonin (Claus) 115.
— cinchoninsäure (Claus) 481.
— cinchoxinsäure (Claus) 481.
— diphenylhydrazon (Rohde) 408.
Affinitätsgrößen der Säuren (Lellmann, E.) 243; (Lellmann u. Schliemann) 281.
Agathin 584.
Agrikulturchemie, Aufgaben u. Hilfsmittel (Dafert, F. W.) 856*.
Aguilarit (Genth) 986.
Akanthit (Genth) 986.
Akkumulator, Chemie (Caator, M.) 1059. — Benutzung bei d. Analyse (Nissenson u. Rüst) 540.
Akonin (Ehrenberg u. Purfürst) 220.
Akonitin (Ehrenberg u. Purfürst) 219.
Akridon (Gräbe u. Lagodzinski) 169.
— derivate (Schöpff, M.) 170.
Akrylsäure (Moureu) 317.
Alanin (Schwelcher) 646.
Albit v. Sigterö (Tenne) 261.
Albumindiaphragma für elektrolytische Zellen (Riekmann, A.) 767*.
Albuminoidsubstanz, neue, d. menschlichen Blutserums (Chabrié) 334.
Albumon (Chabrié) 334.
Aldehyd, Nachw. (Woltering) 60. — Siehe: Acetaldehyd.
— collidin, Einw. v. Brom (Knudsen, P.) 916.
Aldehyde, Auftreten acetylierter Verbb. nach d. Genusse derselben (Cohn, R.) 749. 836.
— Rk. mit aromatischen Nitroverbb. (v. Bittó, B.) 60.
Aldehydincarbonsäure (Bistrzycki und Cybulski) 322.
Aldehydonaphtol (Bradley u. Dains) 463.
Aldol, Darst. (Orndorff u. Newbury) 457.
Aldoxime, Benzoylderivv., Einw. v. Phenylhydrazin (Minunni u. Corselli) 904. — isomere, Einw. von Phenylhydrazin (Minunni und Corselli) 903; Struktur (Minunni) 906. — Konfiguration (Dollfus) 324.
Aldoximessigsäure (Hantzsch) 328.
Alexin d. Ratte (Hankin) 225.
Algierwein (Cronheim) 604.
Alizarin, Darst. v. Oxydationsprodd. (Farbenfabriken) 432*.
— blau, Darst. (Orth) 432*.
— cyanin (Farbenfabriken) 343*. 344*.
— Oxydationsprodukte (Farbenfabriken 1056*.
— bordeaux, Sulfoss. (Farbenfabriken 1056*.
Alkali, Darst. (Mills, W.) 278*.
— aluminat (Fleischer) 343*.
— dicarbonate (Vizern) 993.

Alkali-erdmetalle, Eigenschaften (Maquenne, L.) 203.
— jodate, einige (Wheeler u. Penfield) 506.
— metalle, Pentahaloide (Wells, Wheeler u. Penfield) 349. 822.
— metrie (Bornträger) 131.
Alkaloide, Best. (Nichols u. Norton) 188. — Maßanalytische Best. (Barthe, L.) 871. — v. Sabadilla (Fischer) 747. — d. Solanaceen (Hesse) 527. — d. Thees (Allen) 917. — Verbreitung in d. Strychnosarten (Flückiger) 578. — d. Wurzel v. Corydalis cava (Freund u. Josephy) 418.
Alkaloidgehalt, Best. in narkotischen Extrakten (Partheil) 638.
Alkaptonurie (Embden, H.) 800.
Alkohol, denaturierter, Nachweis in Campherspiritus (Jean) 944. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Matignon) 65. 924.
Alkohole, Berechnung der Siedepunkte (Hinrichs) 243. — höhere, Nachw. im Branntwein (Bardy) 135. — der fetten Reihe, Einw. v. Chlor (Brochet) 287. — d. Fuselöls (Schüpphaus) 206.
Alkoholometer (Müller) 433.
Alkyl-cyancampher (Haller, A.) 415.
— hydrastamide (Freund) 790.
— hydrastimide (Freund) 790.
Alkylencinchoxinsäuren (Claus) 480.
Alkylidenchinoline (Claus) 526.
Alkyljodide (Friedburg, L. H.) 38. — Darst. (Walker, J.) 353. 702.
Allantoin im Kaninchenharne (Moscatelli, R.) 484.
Allium Cepa, äther. Öl (Semmler) 833. — sativum, äther. Öl (Semmler) 833.
Allocrotonsäuren (Michael und Schulthess) 864.
Alloisomerie (Michael) 863.
Allyl-alkohole, Wärmewert (Stohmann u. Langbein) 821.
— gruppe, Hydrierung (Stohmann u. Langbein) 821.
— mesitylthioharnstoff (Landau) 898.
— phenylschwefelharnstoff (Lange) 488.
— propenyl (Griner) 286.
— propyldisulfid (Semmler) 833.
— schwefelharnstoff (Lange) 487.
— thiocarbimid, Einw. v. Brom (Dixon, A. E.) 211. 707.
— verbindungen, isomere (Stohmann und Langbein) 819.
Allylen, Addition v. Jod (Peratoner) 739.
Allylenylallylen (Griner) 286.
Allylidendisamidobenzylalkohol (Paal und Laudenheimer) 899.
Alnoit (Adams) 753.
Aluminium (Balland) 204. — Angreifbarkeit durch chem. Agenzien (Arche, A.) 276. — Beleuchtung (Villon) 608. — Best. im Stahl (Schöneis) 132; im Stahl, Bronze u. Ferroaluminium (Rozycki, P.) 1047. — im Biere (Kobert, R.) 373. — Darst. d. Elektrolyse (Graham, L.) 855*. — Legierung mit Eisen (Hogg) 734. — spezifische u. Schmelzwärme (Pionchon, J.) 446. — Vergoldung u. Versilberung 1005. — Verh. gg. Bier (Aubry; Kobert, R.) 233. — Verwendung zur Darst. von Eis-, Trink- und Kochgeschirren (Ohlmüller u. Heise) 599; zu Feldflaschen u. Kochgeschirren (Plagge) 599. — Zustand im Flußeisen (v. Jüptner) 734.
Aluminium-acetat, Darst. (Athenstädt und Redecker) 255. (Rockosch) 256.
— chlorid, Darst. (Warren) 568; (Faure, C. A.) 854*.
— industrie, Fortschritte (W. H.) 276.
— legierungen (Wright, C. R. A.) 314.
— phosphat (Huston, H. A.) 57.
— sulfid, Bildg. (Bucherer) 507.
— titanlegierungen (Langley) 343*.
Alumnol (Heinz) 1012; (Heinz, R. und Liebrecht, A.) 1083.
Ameisensäure, antiseptische Wirkg. (Duclaux, E.) 924. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Matignon) 65. 924.
Amethylcamphonitroketon (Cazeneuve, P.) 175. — Färbevermögen (Cazeneuve, P.) 176.
Amido-äthylbenzylsulfid (Michels) 967.
— benzaldehyd (Eliasberg u. Friedländer) 166. — Darst. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 919*. — Kondensationen (Eliasberg u. Friedländer) 166.
— — sulfosäure (Erdmann, H.) 64*.
— benzoylguajacol (Thoms) 109.
— benzyl-alkohol, Derivv. (Paal u. Laudenheimer) 899. — Einw. v. CS, (Paal u. Laudenheimer) 899.
— — formylphenylhydrazin (Paal u. Bodewig) 711.
— — phenylhydrazin (Paal u. Bodewig) 711.
— — propionamid (Wolff) 901.
— — toluylamid (Wolff) 901.
— chlorphenylsulfonpropionsäure (König) 160.
— diäthyltoluidin (Bernthsen) 969.
— — — thiosulfosäure (Bernthsen) 969.
— dialkyltoluidine (Bernthsen) 968.
— dimethyl-cyanilin (Tscherven-Iwanow) 513.
— — toluidin (Bernthsen) 969.
— diphenyl (Hirsch) 172. — Darst. (Hirsch) 383*.
— ditolyldisulfosäure (Helle) 479.
— guanidin (Thiele) 68. 402.
— isophtalsäure, asymmetrische, aus o-Toluidin (Löwenherz) 780.
— naphtol, Mono- u. Disulfos. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 64*.
— — äther, Derivv. (Henriques) 976.

Amido-naphtol-äthyläther (Heermann, P.) 45.
— normalbuttersäure (Bischoff und Mintz) 469.
— oxyditolyldisulfosäure (Helle) 479.
— oxynaphtalindisulfosäure (Rudolph) 110.
— phenoläther, Kondensation mit Aldehyden u. Ketonen (Philipp, C.) 1071.
— phenole, Kondensation mit Aldehyden u. Ketonen (Philipp, C.) 1071. — Kondensationsprodd. (Haegele) 779.
— phenolentwickler (Audra) 142.
— phenylaximidobenzol (Willgerodt) 523.
— propionsäure, Derivv. (Bischoff u. Hausdörfer) 468.
— tetrazolsäure (Thiele) 68. 403.
— toluolsulfonamid (Helle) 479.
— tolyloxamsäuren (Schiff u. Vanni) 215.
— tolylurethan (Schiff, H.) 356.
— valeraldehyd (Wolffenstein) 792.
— valeriansäure (Wolffenstein) 792. — in Keimlingen (Schulze) 798.
— oxyoxindol (Jackson u. Bentley) 464.
Amine der fetten u. aromatischen Reihe, Darst. (Vidal) 1014*. — Molekularverbb. (Rudnew, W.) 867. — tertiäre aromatische, Einw. v. Arsenchlorür (Michaelis u. Rabinerson) 361.
Ammoniak, Best. neben Methylaminen (Quantin) 994. — flüssiges, Zus. u. Darst. (v. Strombeck, H.) 733. — Gewinnung aus Saftdämpfen (Ruhnke) 600. — schwefelsaures, als Düngemittel (Wagner) 985.
— gas, Schädlichkeit auf d. Vegetation (Bömer, Haselhoff u. König) 99. — Kompression (v. Strombeck, H.) 17.
— lösungen, alkoholische (Delépine) 31.
— salze, Fixierung durch Ackererde (Berthelot u. André) 880.
Ammonium-magnesiumurat (Guérin und Thorion) 629.
— nitrit, Zers. in wss. Lsg. (Angeli und Boeris) 506.
— pentametaphosphat (Tamman) 32.
— phosphormolybdat, Fällung (Babbitt) 939.
— sulfat, Bildg. durch brennendes Steinkohlengas (Priwoznik) 732. — mineralisierende Wrkg. (Klobb, T.) 445.
— thionamat (Hodgkinson u. Trench) 961.
Amylamylidenamin (Berg) 458.
Amylodextrin (v. Asbóth) 868.
Amyloid (Herz, Fr. J.) 1028.
Anaëroben, Kulturschale (Kamen, L.) 725.
Anagallis arvensis, Verdauungsferment (Daccomo u. Tommasoli) 532.
Analgen (Vis, G. N.) 45. 584.
Analgesin 584.
Anatas (Kunz) 753. — v. Bourg d'Oisans (Busz) 665. — aus Buckingham (Williams, G. H.) 752.
Andalusit v. Cejov (Katzer) 843.
Anemonin (Beckurts, H.) 51.
— säure (Beckurts) 51.
Anemonsäure (Beckurts) 51.
Angelikasäure, Bromadditionsprodd. (Wislicenus) 965.
Angioneurosin 584.
Anhydrit, zufällige Bildg. (Doss) 666.
Anhydro-benzophenonanilin (Rohde) 408.
— ecgonin (Hesse) 616. — Bromderivv. (Eichengrün, A.) 644.
— formanilin (Hofer) 407.
— nitrozimmtaldehydanisidin (Rohde) 408.
— valeraldehydanilin (Eibner) 407.
— zimmtaldehydanisidin (Rohde) 408.
Anil-acetessigester (Straufs) 408.
— benzoin (Straufs) 408.
Anilide d. Quecksilbers (Pesci) 218.
Anilido-buttersäureamid (Sender) 407.
— butyronitril (Sender) 407; (Blank) 897.
— cinnolin (Busch u. Klett) 720.
— essigsäure, Derivv. (Bischoff u. Hausdörfer) 466.
— isobuttersäuren (Bischoff u. Mintz) 469. 470.
— isonaphtylrosindulin, Darst. (Kalle & Co.) 230*. 919*.
— isovaleriansäure (Lettenmayer, L.) 407.
— naphtochinonanil (Fischer u. Hepp) 784.
— naphtoë-säure (Schoepff) 785.
— — — anilid (Schöpff) 785.
— normalbuttersäure (Bischoff und Mintz) 469.
— propionitril (Eckstein, F.) 407.
— propionsäure (Bischoff u. Hausdörfer) 468; (Bischoff u. Mintz) 471.
— trinitrophenyl-malonsäureester (Jackson u. Bentley) 464.
— — tartronsäureester (Jackson u. Bentley) 464.
— trinitrotoluol (Jackson u. Bentley) 464.
— valeriansäure (Rampini) 407.
— valeronitril (Rampini) 407.
Anilin, direkte Umwandlung in Nitrobenzol (Prud'homme) 575.
— schwarz, Verbesserung (Schmid) 984°.
— vergiftung (Stark, M.) 366.
Anilsäuren, substituierte (Pope, W. J.) 166. 463.
Anisaldoxim (Minunni u. Corselli) 903. 904.
Anisantialdoximacetat (Dollfus) 324.
Anisolcarbamid, Darst. (Berlinerblau) 952*.
Anisole, Sulfonss. (Moody, G. T.) 41.
Anisoline (Monnet, P.) 465.
Anodynin 584.
Anorthit, eine merkwürdige Eigenschaft (v. Fedorow, E.) 876.
Antagonismus (Nasse, O.) 251; (Baum, H.) 253.
Anthracen, Einw. v. Salpeters. (Perkin u. Mackenzie) 976.
— äthylnitrat (Perkin u. Mackenzie) 977.
— benzylnitrat (Perkin u. Mackenzie) 977.
— isobutylnitrat (Perkin u. Mackenzie) 976.
— methylnitrat (Perkin u. Mackenzie) 977.
— propylnitrat (Perkin u. Mackenzie) 976.

Anthracite v. Skela (Saligny, A. O.) 1036.
Antimon, Best. (Paul. Th.) 1047. — Trennung v. Arsen u. Zinn (Clark) 132.
— glanz, Umwandlung in d. gelbe Sulfid (Warren, H. N.) 137.
— schmelzverfahren (Rodger) 984°.
Antinervin 584.
Antinounin 584.
Antipyretica, Einw. auf die Ausscheidung der Ätherschwefelss. im Harn (Rovighi) 336.
Antipyrin, Einw. v. Na u. CO_2 (Brühl, J. W.) 318. — diuretische Wrkg. (Tappeiner) 657. — Reaktion (Van Italie, L.) 60.
— sulfosäure (Möllenhoff) 319.
Antisepsin 585.
Antiseptol 585.
Antithermin 585.
Apatitgänge zu Noerestad (Solly, R. H.) 592.
Apoatropin (Hesse) 529.
Apocinchonin (Jungfleisch u. Léger) 112.
Apophyllensäure (Freund) 787.
Apophyllit, Krystallsystem (Klein, C.) 259.
Apparat zur Best. des spez. Gew. v. Fll. (Salomon, W.) 241. — zum Heifsfiltrieren (Paul, Th.) 386. — Marsh'scher (Vitali, D.) 420. — zum Mischen u. Verteilen v. Erzproben (Bridgman, H. L.) 264. — zum Probenehmen v. Erzen (Bridgman, H. L.) 264. — zum Sedimentieren und Abfiltrieren (Kast) 484. — zum Verdampfen im Vakuum (Schulze u. Tollens) 561. — zum Vermischen pulverförmiger Körper (Mann) 692.
Arabau (Schulze u. Tollens) 458.
Arabinose (Schulze u. Tollens) 289. — Vergärung (Frankland u. Mac Gregor) 532. 722.
Aräosaccharimeter (Schütz, J.) 756.
Aragonit von Bilin (Beckenkamp) 668. — von Shetland (Thomson, J. St.) 593. — stängeliger (Koch, A.) 1036.
Arecolinplatinchlorid (Tornquist) 644.
Aristol 585.
Aromatische Substanzen, toxische Wrkg. (Nencki u. Boutmy) 655.
Arnica montana, Bestandteile der Blüten (Börner) 620.
Arnicin (Börner) 620.
Arsen, Nachw. (Prescott, A. B.) 758. — Sauerstoffverbb. unter d. Einflusse des Protoplasmas (Schulz, H.) 251. — Selbsterhitzung (Hirschsohn, E.) 822. — Trennung von Antimon u. Zinn (Clark) 132. — Verflüchtigung als Arsenwasserstoff (Schmidt, F. W.) 306.
— cyanür (Guenez, E.) 106.
— dimethylanilin (Michaelis u. Rabinerson) 361.
Arseniate, Einw. v. S (Senderens) 455. — Fällung durch molybdänsaures Ammon (Moreau) 549. — krystallisierte (Lefèvre, C.) 504.
Arsenige Säure, Anw. in d. Mafsanalyse (Namias) 627.
Arsenite, Einw. v. S (Senderens) 455.
Arsenodimethylanilin (Michaelis u. Rabinerson) 361.
Arsenopyrit (Katzer) 843.
Arsensäure, mafsanalytische Best. (Franceschi, G.) 549.
Asbest, Anw. bei d. Filtration (Barba, W. P.) 179.
— masse, formbare (Méran) 1088*.
— porzellan (Hugounenq) 533.
Asbolin (Béhal u. Desvignes) 289.
Aseptol 585.
Asparagin, Bedeutung als Nahrungsstoff (Politis, G.) 537. — Einfl. auf d. Umsatz des Eiweifses beim Fleischfresser (Mauthner, J.) 537.
Asphalt (Koch, A.) 1036.
Assimilation v. Pflanzen im Lichte u. Schatten (de Lamarlière) 621. — und Sauerstoffausscheidung (Crato) 620.
Atmosphäre, Zus. (Petermann u. Graftian) 201.
Atmung (Magnus-Levy) 485. — im luftverdünnten Raume (Löwy) 874. — Einfl. auf die Blutkörperchen (Hamburger) 536; d. Übung (Gruber) 536. — intramolekulare, d. Pflanzen (Detmer, W.) 246. — siehe: Respiration.
Atomrefraktion d. Elemente für Natriumlicht (Zecchini, F.) 858.
Atropamin (Hesse) 529.
Atropin (Hesse) 527; (Brissonnet) 577. — Nachw. (Fabris, L.) 60.
— vergiftung (Rudolph) 800.
Aurichalcit (Collins) 593.
Aurin (Herzig) 290.
Auripigment (Miers, H. A.) 593. — Vork. im Yellowstone National Park (Weed u. Pirsson) 750.
Autokatalyse (Collan, U.) 442.
Azchlorphenylaldphenylnaphtoltriazin (Miers u. Pope) 351.
Azinfarbstoffe, Synthese (Nietzki u. Rehe) 971.
Aznitrophenylaldphenylnaphtotriazin (Miers u. Pope) 351.
Azo-amine, Darst. (Poirrier, A. F.) 384*.
— dicarbonamidin (Thiele) 402.
— dicarbonsäure (Thiele) 518.
— dimethylanilin (Lauth) 110.
— farben, Fabrikation (Read, Holliday u. Söhne u. Brookes) 984*.
— farbstoff, brauner (Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation) 1087*. — roter, aus Dehydrothio-m-xylidin (Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation) 1086*.
— farbstoffe, Darst. (Brooke, Simpson u. Spiller) 687. — aus Diazodinitrodiphenylamin (Nietzki, R.) 280*. — gemischte, Darst. (Dahl & Co.) 191*. — durch Kombination v. Diamid-α-naphtalindisulfos.

mit p-Nitrodiazobenzol (Casella, L. & Co.) 951*. — rote, violette bis blaue, aus einer Amidonaphtoldisulfos. (Farbenfabriken) 432*. — Wolle u. Seide grau bis schwarz färbende (Gesellsch. f. chem. Industrie) 951*. — fuchsinrote, aus Dioxynaphtalinsulfos. (Farbenfabriken) 1086*. — aus Naphtolsulfamidsulfos. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1086*.
— tolnoldisulfonamid (Helle) 479.
Azoniumbasen (Witt u. Schmidt) 328.
Azoxazol (Angeli) 325.

Bacillen d. Diphtherie (Guinochet) 533. — des Typhus (Kotz) 588. — siehe: Bakterien etc.
Bacillus denitrificans (Giltay u. Aberson) 223. — aethaceticus (Frankland u. Mac Gregor) 532. — d. Hundespeichels (Flocca) 75. — neuer, im Regenw. (Griffiths) 223. — typhi murium (Löffler) 331.
Backpulver, alaunhaltiges (Hehner, O.) 1026.
Bakterien, anaërobe, Kultur (van Senus, A. A.) 619. — anaërobe Züchtung in Fl. (Petri und Maafsen) 534. — chem. Fähigkeiten (Löw, O.) 726. — Einfl. d. Lichtes (Buchner, H.) 224. 619. — Fermente (Fermi) 76. — krankheitserregende (Petri und Maafsen) 534. — Kultur mit verschiedenen Gasen (Ogata, M.; Heim, L.) 229. — d. Schweinerotlaufs (Petri und Maafsen) 534. — tote, Wirkung im lebenden Körper (Prudden u. Hodenpyl) 52. — Verteilung im W. (Karlinski) 620. — Wachstum auf saurem Nährboden (Schlüter, G.) 228. — siehe: Bacillen etc.
— feindliche Stoffe tierischer Organe (Bitter, R.) 722.
Balata 684.
Bang-phiên (Haller, A.) 1072.
Barium, Best. in Ggw. v. Calcium u. Magnesium (Mar, F. W.) 186.
— carbid (Maquenne) 204.
— hyperoxyd, Darst. aus Bariumcarbonat (v. Dienheim) 1015*.
— nitrid (Maquenne) 204.
— superoxyd, Dissociation (Le Chatelier, H.) 1061.
Baryt, Abscheidung aus Strontiansalzen (Barthe u. Falières) 446. — vom Budapester Kleinen Schwabenberge (Zimányi) 662. — v. Lunkány (Zimányi) 662.
Basalt vom Stempel bei Marburg (Bauer, M.) 261. 302.
Basalte, hessische (Öbbeke u. Wolff) 382.
Basen, organische, Best. d. Zahl v. NH_2-Gruppen (Meldola und Hawkins) 357; Halogenadditionsprodd. (Dobbin u. Walker) 571. — Schiff'sche (v. Miller und Plöchl) 406.
Basilith (Igelström) 670.
Baumwollfarbstoff, blauer substantiver, aus Benzoyl-1,8-oxynaphtylaminsulfos. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 888*.
Bausteine, Härtung und Konservierung (Buchner) 1006.
Beaumontia grandiflora (Hartwich) 838.
Bedrucken v. Textilfasern mit Goldsalzen (Odernheimer) 1016*.
Behenolsäure-anilid (Holt) 735.
— phenylhydrazid (Holt) 735.
Beizenfarbstoff, braunroter (Badische Anilin- und Sodafabrik) 888*.
Belladonnin (Hesse) 529.
Benz-aldehyd, Kondensation mit Cyanessigsäureäther (Carrick) 41.
— — amidoäthylmerkaptal (Michels) 968.
— amidin (Fock) 351.
— amidjodid (Biltz) 781.
— amidoacetylbenzoylcyanmethyl (v. Meyer) 109.
Benzalamidoguanidin (Thiele) 402.
Benzaldoxim, Benzyläther (Minunni und Corselli) 904. — Methyläther (Minunni u. Corselli) 904. —
Benzenyl-äthylendiamin (Forssel) 323.
— nitrotoluylenamidin (Bistrzycki u. Ulffers) 321.
Benzidylbromopiansäure (Tust) 325.
Benzil, Einw. v. Anilin (Siegfeld) 652. — Oxime (Minunni u. Ortoleva) 906.
— dianil (Siegfeld) 653.
— dioxim (Angeli) 324.
— monanil (Siegfeld) 652.
— oxime (Auwers u. Siegfeld) 714.
Benzinfeuerung für Verbrennungsöfen (Müncke) 857.
Benzoësäure, Darst. (Starting, A.) 587. — Einw. v. $KMnO_4$ (Lumière u. Seyewetz) 454. — Sublimieren (Hertkorn) 195. — Trennung v. Salicyls. (Schaap) 558. — toxische Wrkg. (Nencki u. Boutmy) 655.
— anhydrid, Darst. (Minunni) 909.
Benzol (Brühl) 707. — im Leuchtgas (Bunte) 1004. — Konst. (Baeyer) 166.
— azocamphocarbonsäure (Haller) 416.
— azocyancampher (Minguin) 416.
— sulfanilid (Pinkus) 712.
— sulfosäureester (Krafft u. Roos) 357.
— theorie (Marckwald) 112.
Benzo-naphtol 585.
— nitril, Bildg. a. α-Benzaldoxim (Minunni, G.) 905.
Benzoyl-aceton, Dicyanhydrin (Carlson, M.) 741.
— alanin (Schmelcher) 646.
— ameisensäuretoluidimidchlorid (Nef) 477.
— amido-benzophenon (Bischler u. Barad) 973.
— — propionsäure (Brenzinger) 162.
— benzamidin (Fock) 351.
brenztraubensäure (Angeli) 716.
— campholamin (Errera) 913.
— eugenol (Thoms) 109.
— guajacol (Thoms) 109.

Benzoyl-hydrastinin (Freund) 789.
— oscin (Hesse) 528.
— phenylhydrazin (Minunni) 910.
— piperidin, Kondensation mit Aldehyden (Rügheimer, L.) 418.
— pseudotropeïn (Hesse) 616; (Chadbourne) 747.
— sarkosin (Schmelcher) 646.
Benzyl-amidoessigsäure, Benzylamid (Hinsberg) 779.
— benzamid (Cassirer) 900.
— benzothiamid (Cassirer) 900.
— benzylamin (Cassirer) 900.
— cinchonidin (Claus) 115.
— chinolincarbonsäurebetaïn (Claus) 480.
— ditolylharnstoff (Hammerich) 169.
— dioxycinchotenin (Claus) 115.
— glyoxalin (Rung u. Behrend) 512.
— homopiperidinsäure (Aschan) 578.
— malonsäure (Ruhemann u. Morrell) 897.
— oxaminsäure (Guareschi) 516.
— pentäthylbenzol (Fournier) 826.
— phenylhydrazin (Michaelis u. Oster) 360; (Minunni) 909.
— phenylthioharnstoff (Werner) 39.
— piperidin (Aschan) 578.
— tolyläthylurethan (Hammerich) 169.
— tolylamin, Carbaminsäurechloride (Hammerich) 169.
— valerolakton (Aschan) 578.
Benzyliden-amidophenol (Hägele) 779; (Philipp, C.) 1071.
— — cinchoninsäure (Claus) 480.
— — cinchoxinsäure (Claus) 480.
— — lutidin (Schuster) 417.
— — nitranilin (Rohde) 408.
— — thiophenylhydrazon (Ruhl) 361.
Berberin (Link) 112; (Freund) 790.
Berberisalkaloide (Schmidt) 112.
Bergamottöl (Bertram u. Walbaum) 220.
Bernstein vom Cedar Lake (Harrington, B. J.) 667.
— campher (Haller, A.) 1072.
— Entrinden (Stantien u. Becker) 1088*.
— säure (Rau, A.) 155. — Einw. v. $KMnO_4$ (Lumière u. Seyewetz) 454. — Elektrolyse (Brown u. Walker) 511.
— — ester (Michaelis u. Hermens) 781.
— — esterphenylhydrazid (Michaelis und Hermens) 781.
— säuren, zweifach gebromte (Lossen, W.) 1067.
Bessemerprozefs, saurer (Kaysser, A.) 137.
Betain in Keimlingen (Schulze) 797.
Betolum 585.
Beyrichit (Laspeyres, H.) 664.
Bier, Beschaffenheit (Lintner) 339. — Best. d. Farbentiefe (Lintner) 236. — Krankheiten (Hansen, E. C.) 678. — Pasteurisieren (Kleinke, O.) 605. — Trennung u. Best. d. Säuren (Prior) 943. — Umschlagen (van Laer) 814.
— alkaloid (Fasbender u. Schöpp) 238.
Bier-extrakt (Düll, G.) 764.
— treber, trockene (Stutzer) 985.
— würzen, Best. d. vergärbaren Substanz (Bau, A.) 811.
Bildungswärmen (Stohmann u. Langbein 820.
Bilsenkraut-samen (Van Wisselingh, C.) 1076.
— vergiftung (Rudolph) 800.
Birnen, Zus. (Kulisch) 78.
Bis-antipyrindisulfosäure (Möllenhoff) 319.
— dihydrosantinsäure (Grassi-Cristaldi) 872.
— mutit (Genth) 668.
— nitro-benzylphenylhydrazin (Paal und Bodewig) 711.
— — sylchlorbenzyl (Behrend u. Nissen) 44.
— pyrazolondisulfosäure (Möllenhoff) 319.
Biuretprobe (Geigel u. Abend) 801.
Blätter, Respiration im Lichte u. Schatten (De Lamarlière) 873.
Blau, Poirrier's, als Indikator (Allen) 990.
Blausäure, Best. im Kirschlorbeerw. (Gregor) 630.
Blei, Best. (Medicus, L.) 673. — Best. kleinster Mengen (Teed, F. L.) 556. — Einw. v. Schwefel- u. Salpeters. (Lunge, G. u. Schmid, E.) 1051. — neue Jodverb. (Gröger, M.) 395. — silberreiches, für das Probieren (Pattinson, J. u. H. S.) 128. — Verarbeitung in der Bessemerbirne (Rösing) 984°.
— glanz (Thiel) 840. — neue Form (Cenko 493.
— kaliumjodid (Schreinemakers, F. A. H.) 1064.
— legierungen, Erniedrigung des E. (Heycock, C. T. u. Neville, F. H.) 1061.
— lettern, Oxydation (Kohlmann, B.) 862.
— oxyd, Einw. von Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd (Kofsmann, B.) 586.
— schlacken, Entsilberung (Kroupa, G.) 625.
— weifs, Darst. (Honman u. Vuilfier) 430*; (James, W. H.) 766*; (Dahl) 1016*. — Fabrikation (White, R. W.; Noad, J. H.) 686*.
Bleicherei mit Na_2O_2 (Prud'homme) 349.
Bleichpulver für Brot (Van Hamel Roos) 584.
Blende in d. Carbonschichten (Gebauer) 377.
Blödit (Schulze) 377.
Blueït (Emmens) 754.
Blütenbildung, Einfluſs der ultravioletten Strahlen (De Candolle, C.) 798.
Blut, Absorption v. CO (Gréhant) 873. — Best. d. spez. Gew. (Hammerschlag) 334. — d. Chitonen, respiratorisches Globulin (Griffiths) 835. — Darst. eines hellfarbigen albumin- u. globulinhaltigen Prod. (Cosineru, C.) 768*. — diastatisches Ferment (Bial, M.) 1021. — Einw. v. Säuren (Bertin-Sans u. Moitessier) 83. — Entstehung v. Zucker (Lépine) 537. — Farbstoffgehalt (Hoppe-Seyler, F.) 188. — forensischer Nachw. (Kratter) 998. —

Gärung (Berthelot und André) 721. — Gerinnung (Lilienfeld) 83; (Griesbach) 334; (Pekelharing) 1022; Bedeutung der Kalksalze (Pekelharing) 335. — getrocknetes, als Düngemittel (Casali, A.) 121. — Nachw. kleiner Mengen von Gallenfarbstoff (v. Jaksch) 557; des Traubenzuckers (Pickardt) 809. — bei Phosphorvergiftung (Taussig) 661. — reduzierende Substanzen (Jacobsen, A.) 834. — Umsetzung des Zuckers außerhalb des Gefäßsystems (Kraus, F.) 1079. — Unters. (Gärtner) 772. — Verhalten d. Zackers (Harley) 336. — Vork. von Glykogen (Huppert) 873; von tierischem Gummi (Freund) 748.
— körperchen (Permeabilität (Hamburger) 536.
— plättchen (Lilienfeld) 82.
— serum (Buchner) 92. — von Cholerageheilten, antitoxische Wirkung (Lazarus, A.) 1068. — Diastatische Wrkg. (Bial) 82.
— zellen (Buchner) 92.
Boden, Best. v. Sand u. Thon (Tschaplowitz, F.) 1047. — Einfl. auf die Vegetation (Raulin, J.) 124. — Ertragsfähigkeit (Truchanowsky) 296. — Grundwasserstände (Wollny, E.) 294.
— impfung (Schmitter) 122.
— untersuchungen in den ostfriesischen Marschen (Schrage, F.) 122.
Bogheadteer, Destillation (Brochet) 679.
Bombe, kalorimetrische (Berthelot) 443.
Bor, Atomgewicht (Ramsay und Aston; Abrahall, J. L. H.) 504.
— pentasulfid (Moissan, H.) 445.
— säure, Einw. d. S (Senderens) 454.
— trisulfid (Moissan, H.) 444.
Borneol (Haller, A.) 1072. — Essigsäureester (Hirschsohn) 793.
Bornylamin, Vergleichung mit Fenchylamin (Wallach) 215.
Bournonit v. Nagybanya (Schmidt) 663.
Braunstein, Regenerierung (Lunge u. Zahorsky) 1001.
Branntwein, Nachweis höherer Alkohole (Bardy) 135.
— brennerei, Anw. v. Fluoriden (Baekeland) 764.
Branntweine, Zus. (Windisch, K.) 601.
Brassidinsäure, Stereochemie (Holt) 735.
— phenylhydrazid (Holt) 736.
Braunkohle, Vork. in Kroatien (Helmhacker, R.) 755.
Braunkohlenteer (Heusler, F.) 70.
Brechungsexponent, Best. (Le Blanc, M.) 859.
Brennmaterialien, Best. des Heizwertes (Hempel, W.) 681.
Brennstoffe (Thwaite) 342. — Best. des Heizwertes (v. Jüptner, H.) 682.
Brenztraubensäure-anilid (Nef) 477.
Brenztraubensäure-anilid-imidchlorid (Nef) 477.
— — hydrazon (Dufton) 916.
Brenzweinsäure, normal (Massol, G.) 207.
Brom, Trennung u. Best. (Friedheim u. Meyer) 545.
— acetyltoluol (Claus) 473.
— fettsäureäther, Einw. alkalischer Nitrite (Lepercq) 207.
— hemipinimid (Tust) 325.
— opianoximsäureanhydrid (Tust) 325.
— opiansäure (Tust) 325.
— opianylhydrazobenzol (Tust) 325.
— opianylphenylhydrazid (Tust) 325.
— propionbuttersäure, Anilide, Toluide u. Naphtalide (Tigerstedt) 901.
— toluylsäure, Nitrierung u. Bromierung (Claus u. Beck) 42.
— trinitrophenylmalonsäureester, Einw. v. Salpeters. (Jackson u. Bentley) 463.
— trinitrophenyltartronsäureester (Jackson u. Bentley) 464.
— wasserstoffsäure, Gasdichte (Biltz) 822.
— zimmtaldehyd, krystallogr.-optische Beobachtungen (Brauns) 285.
Bromol 585.
Bronze, Best. des Al (Rozycki, P.) 1047.
Brookit (Kunz) 753; (Hussak) 931.
Brot, Fettbest. (Weibull) 636.
— gärung (Boutroux, L.) 76.
Brucin, Vork. (Flückiger) 578.
Buchenholzkreosot, Fälschung mit Alkohol (Warin) 587.
Bürette (Meinecke) 193; (Ripper) 194. — für industrielle Mafsbest. (Le Roy) 991.
Büretten, Prüfung (Payne, H. L.) 539.
Bulbocapnin (Freund u. Josephy) 418.
Butter (Hehner, O.) 133. — Analysen (Vieth) 101. — Fälschung (Wiley) 430; durch Margarine (Boucherie u. Leconte) 369. 584. — künstliche, Übertragung v. Krankheiten (Scala u. Alessi) 658. — mikroskopische Unters. 188. — Nachw. fremder Fette (Erdélyi) 761. — Schmelzpunkt u. chem. Zus. bei verschiedener Ernährungsweise (Mayer, A.) 882. — Unterss. (Vieth) 101; (Wilson) 942; auf Margarine (Pezzi) 675. — Wassergehalt (Allen, A. H.) 133.
— fehler (Jensen) 75.
— fett, Best. d. flüchtigen Fettss. (Partheil, A.) 635.
— säure, Destillation (Richmond, H. D.) 674.
Butylbenzol, Einw. v. $AlCl_3$ (Heise u. Töhl 404.
— bromid, normales, Bromierung (Meyer u. Müller) 612. — tertiäres, Bromierung (Meyer u. Müller) 612.
— chloral (Schiff, R.) 68.
— idenanilin (Rampini) 407.
Butyrylamidobenzophenon (Bischler u. Barad) 973.

Cadinen (Wallach u. Rheindorff) 783.
Cäsium, Chloraurate u. Bromaurate (Wells Wheeler u. Benfield) 508.
— jodat (Wheeler u. Penfield) 507.
— quecksilberhaloide (Wells, H. L.) 609.
— Krystallographie (Penfield, S. L.) 891.
Caffeïdin (Allen) 917.
Caffeïn (Heerlein) 95; (Allen) 917.
Calcium, bleisaures (Wedemeyer, K.) 108.
— Trennung u. Nachw. (Browning) 552.
— nitrat, basisches (Werner, A.) 393.
— phosphat, maßanalytische Best. (Coleman u. Granger) 57.
— salze, physiologische Funktionen im Pflanzenorganismus (Loew) 248.
— tartrat, saures (Friedburg, L. H.) 88.
Camembertkäse (Krüger) 1031.
Camphelylcampholylharnstoff (Errera) 913.
Camphen (Brühl) 328.
Campher (Haller, A.) 1072. — Darst. auf künstl. Wege (Nordheim) 1005*. — Konst. (Bouveault) 327.
Campheronitril (Wallach) 175.
Campersäure (Braunschweig, R.) 290; (Brühl) 325. — Ester (Braunschweig, R.) 291. — Funktion (Haller) 328. — Hydrazide (Chaplin, E. M.) 717. — Konst. (Stohmann u. Kleber) 28. — Methyläther (Walker, J.) 745. — Oxydation (Balbiano, L.) 176. — Säurefunktion (Haller, A.) 292.
Campherspiritus, Nachw. v. denaturiertem Alkohol (Jean) 945.
Camphocarbonäther, methylierte (Minguin) 416.
— — säure, Darst. aus Campher (Farbwerke) 1014*.
Campholamin (Errera) 913.
Camphole (Haller, A.) 1072.
Campholen (Errera) 913.
— säure (Wallach) 175.
Campholsäure, Darst. (Guerbet) 328.
Cancrinit (Rammelsberg) 591.
Cantharen (Markownikoff) 520; (Piccard, J.) 653.
Cantharidin, Einw. v. Diaminen (Anderlini) 979.
— Einw. d. Phenylhydrazins (Spiegel, L.) 50.
— Einw. d. Phenylhydrazins (Spiegel, L.) 919.
— Darst. (Dieterich, E.) 373.
— physiologische Wrkgg. (Gigli, T.) 487.
— säurephenylhydrazid (Spiegel) 919.
Cantharidphenolhydrazonhydrat (Spiegel) 919.
Carbacetessigäther (Genoresse, P.) 571.
Carbaminthioacetophenon (Marchesini, G.) 43.
Carbanilido-furantialdoxim (Goldschmidt u. Zanoli) 705.
— furfursynaldoxim (Goldschmidt u. Zanoli) 705.
Carbanilido-thiophenantialdoxim (Goldschmidt und Zanoli) 706.
— thiophensynaldoxim (Goldschmidt und Zanoli) 706.
Carbazol (Pulvermacher u. Loeb) 744.
Carbimidothiomalsäure (Fock) 351.
Carbodiphenylimid, Raumisomere (Schall u. Paschkowetzky) 712.
— ditolylimid, Raumisomere (Schall und Paschkowetzky) 712.
Carbolsäure, rohe, Gehaltsbest. (Klisch, R.) 948; (Seiler, F.) 1034; (Roos, A.) 1034; (Lohmann, P.) 1034.
Carbonat neben Dicarbonat, neutrales (Vizern) 993.
Carbonyle, metallische (Mond, L.) 1062.
Carbonylsauerstoff, Best. (Strache) 74.
Carbosiliciumverbb. (Schützenberger, P.) 33.
Carbotoluidofurfursynaldoxim (Goldschmidt u. Zanoli) 705.
— thiophensynaldoxim (Goldschmidt und Zanoli) 706.
Carbylamin, Molekularrefraktionsvermögen (Costa, T.) 23.
Carotin (Hesse, O.) 615. 616.
Carpen (Markownikoff) 520.
Carvol (Kwasnick) 116.
Caryophyllen (Wallach u. Walker) 782.
Cascarin (Leprince) 481. — Identität mit Rhamnoxanthin (Phipson) 829.
Casein, Veränderung durch Pankreas- u. Labextrakt (Edkins, J. S.) 95.
— lösungen, Durchgang durch Porzellan (Hugounenq) 533.
Cassiterit (Hussak) 931.
Cellulose, Einw. verd. Säuren (Guichard) 558
— derivate, Best. d. Molekulargewichte (Pears, A.) 401.
— zu nitrierende, Vorbehandlung (de Chardonnet) 1088*.
Cephalanthin (Mohrberg, C.) 363.
Cephalanthusgerbsäure (Mohrberg) 364.
— saponin (Mohrberg) 364.
Cerabin (Garros) 573.
Cerebrospinalflüssigkeit (Cavazzani, E.) 874.
Cerin (Hesse) 617.
Ceriumgruppe (Bettendorff) 393.
Cerotinon (Hesse) 617.
Cerotolsäure (Hesse) 617.
Cerussit (Pirsson) 751. — v. Kis-Muncsel (Zimányi) 662.
Chamberlandkerze (Hugounenq) 533; (Giltay u. Aberson) 618. — Durchlässigkeit für Bakterien (v. Freudenreich) 723.
Chemial (Jaumann, G.) 564.
Chilesalpeter, Analyse (Schram, A.) 628. — Ersatz durch Ammoniumsulfat (Stoklasa, J.) 589. — Wrkg. auf Winterweizen (v. Liebenberg) 856*.
Chinaalkaloid, amorphes (de Vrij, J. E.) 527.

Chinaalkaloide (Claus) 113. 871. — Hydrojodverbb. (Lippmann u. Fleifsner) 398. — Umwandlung in Isomere (Skraup, Z. H.) 916.
Chinaldin, Synthese (v. Miller) 329.
Chinazoline (Wolff) 901.
Chinidin (Claus) 115.
Chinin (Claus) 871. — Best. in Chinarinden (Schmidt, J. H.) 946. — Doppelsalze (Grimaux) 977. — gerbsaures (Stroink jun.) 721; Prüfung (Guldensteeden-Egeling, C.) 557. — Jodmethylate (Grimaux, E.) 418. — Umwandlung in homologe Basen (Grimaux u. Arnaud) 47.
Chinindolcarbonsäure (Dufton) 916.
Chinioidin (Flückiger, F. A.) 615.
Chinolin (Claus) 113. — Amidoderivv. (Ephraim) 746. — Hydrazine (Dufton, S. F.) 915.
— hydrazin (Dufton) 916.
— methyllaktamather (Claus) 526. methylpyrazolon (Dufton) 916.
— reihe, Ketone (Berend u. Thomas) 719.
— — quaternäre Ammoniumbasen (Claus) 526.
— ringbildg. (Marckwald) 112.
Chinon, Halogenderivv. (Ling; Ling und Baker) 165. 462.
Chinonoxim, Äther (Bridge) 473.
Chitonen, Blut (Griffiths) 835.
Chlor, Best. in elektrolysierten Lösungen (Norton, L. M.) 423; (Seifert) 56. — Darst. (Lyte, F. M.) 278*; nach Weldon (Lunge u. Zahorsky) 1001. — Trennung u. Best. (Friedheim u. Meyer) 545. — Vermehrung d. Bleichkraft (Kellner, C.) 431*.
— acetessigäther, Spaltung (Peratoner) 709.
— aceton (Tcherniac, J.) 736.
— ausscheidung, Beziehung v. Erkrankung des Magens (Katz) 1080.
— benzaldehyd, Darst. und Nitrierung (Erdmann, H.) 1070.
— benzaldoxime (Behrend u. Nissen) 44.
— benzil, Kondensation mit Phenol und Mono- u. Dimethylanilin (Rempinski) 575.
— benzolsulfosäuremethylester (Krafft u. Roos) 357.
— benzoylessigäther, Spaltung (Peratoner) 709.
— cruorin (Griffiths, A. B.) 247.
— diamylamin, Einw. v. alkoholischem Natron (Berg) 458.
— dibromhydrin, Einw. v. Zinkstaub u. Alkohol (Gustavson, G.) 456.
— diisobutylamin, Einw. v. alkoholischem Natron (Berg) 458.
— dimethylphenylmethylketon (Claus) 474.
— durolsulfosäure (Töhl) 737.
— verbindungen (Stortenbeker, W.) 700.
— kalk, Konst. (Mijers, J.) 702.
— ketonsäuren, Spaltung d. Äther (Peratoner) 708.
Chlor-naphtalinsulfosäuren (Cleve) 718.
— nitrobenzaldehyd (Erdmann, H.) 64*.
— nitrobenzaldehyd, Derivv. (Erdmann, H.) 71
— nitronaphtalinsulfosäure (Cleve) 718.
— toluol, Darst. (Erdmann, H.) 1069.
— wasserstoffsäure, Gasdichte (Biltz) 8?2
— zimmtaldehyd, krystallographisch-optische Beobachtungen (Brauns) 285
Chloral, Derivv. (Béhal u. Choay) 897.
Chloride, Best. im Harn (Freund u. Töpfer) 757.
Chlorite, Konst. (Clarke u. Schneider) 375.
Chloritgruppe, Tschermak's Theorie (Clarke, F. W.) 492. 669.
Chloritoid (Lane, Keller u. Sharpless) 663.
Chloroform (Nadolny, E.) 116. 117; (Schärges) 117.
Chloroformium, officinale Pictet (Biltz, E.) 1032.
Chlorophyllauszüge, Analyse (Étard, A.) 79.
Chlorüre, wasserfreie, Einw. v. Fluorkalium (Poulenc) 568.
Cholalsäure (Lassar-Cohn) 247.
Cholera asiatica, giftige Eiweifskörper (Scholl) 795. — beim Meerschweinchen (Haffkine) 724. — bakteriologische Diagnostik (Pfeiffer, R.) 794. — bakteriologische Unters. (Kirchner, M.) 1075. — Schutzimpfung v. Tieren (Brieger und Wassermann) 878. — durch Streptokokken (Beck, M.) 801. — Übertragung durch Bier (Weyl) 794; durch Lebensmittel (Kossel, H.) 1081.
— ausleerungen, Desinfektion mit Kalkmilch (Pfuhl) 803.
— bacillen, Einfl. des Weines (Pick) 725. — auf frischen Früchten u. Nahrungsmitteln 925.
— bakterien, Nachw. im Flufswasser (Fraenkel, C.) 1074.
— geheilte, antitoxische Wrkg. ihres Blutserums (Lazarus, A.) 1080.
— keim, Nachw. im Trinkw. (Siedler) 924.
— kommabacillen in Kalkutta (Cunningham, D.) 77.
— kranke, Toxalbumine in d. Erbrochenen (Alt, K.) 1081. — Veränderungen d. Urins (Hoppe-Seyler, G.) 929.
— toxoglobulin (Scholl) 795.
— toxopepton (Scholl) 795.
— vibrionen, Nachw. (Heim, L.) 725.
Cholesterine, vegetabilische (Gérard) 287.
Cholesterinfette, Nachw. (Santi) 947.
Cholin in Keimlingen (Schulze) 797.
Chrom, Best. in Ferrochrom und Stahl (Clark) 425.
— alaun, Dissociation (Baubigny u. Péchard) 964.
— chlorid, violettes und grünes, kryoskopisches Verh. (Marchetti, G.) 33.
— eisenstein, Analyse (Walker u. Vulté) 307.

Chrom-grün, Darst. durch Abbrennen 107.
— säure (Field, E.) 33. — Best. in den Chromaten (Perrault, A.) 807. — als Reagens auf Eiweifs u. Gallenfarbstoff (Rosenbach) 557.
— stahl, Analyse (Ziegler, A.) 553.
— verbindungen für Färberei u. Druckerei (Watson u. Bentz) 278*.
Chrysanthemin (Zucco) 617.
Cincholin (Hesse) 481.
Cinchomeronsäure (Mayer) 177.
Cinchonidin, Einw. v. HJ (Neumann, G.) 830.
— chlorbenzylat (Claus) 115.
Cinchonin, Umwandlungen (Pum, G.) 831.
— äthylcyanid (Claus) 115.
— diäthyl (Claus) 115.
— säure, Alkyl- u. Alkylenderivv. (Claus) 480.
— säuremethylbetaïn (Claus) 480.
Cinchonsäure (Weidel u. Hoff) 576.
Cineolsäure (Elkeles, G.) 525.
Cinnamylcocain (Hesse) 616.
— idenamidophenol (Hägele) 779.
Cinnolinderivate (Busch u. Klett) 720.
Citramalsäure (Michael u. Trissot) 865.
Citronellon (Kremers, E.) 49.
Citronensäure, Einw. v. $KMnO_4$ (Lumière u. Seyewetz) 454. — Einw. d. S (Senderens) 454.
Cloven (Wallach u. Walker) 782.
Cobra capella, Gift (Calmette) 255.
Cocablätter (Hesse) 616; (Liebermann, C.) 1074.
Cocagerbsäure (Hesse) 616.
Cocain (Hesse) 616.
Cocamin (Hesse) 616.
Cocamine (Liebermann, C.) 1074.
Cocetin (Hesse) 616.
Cognac, Unters. in Hamburg (Niederstadt) 808. — Siehe: Kognak.
Colophonium (Wallach u. Rheindorff) 783.
Colostrum der Kuh (Krüger) 1023.
Conglomerate (Milch, L.) 1038.
Coniferin, Vork. (v. Lippmann, E.) 1068.
Copalharz (Wallach u. Rheindorff) 783.
Cordierit v. Humpoletz (Katzer) 843.
Corycavin (Freund u. Josephy) 418.
Corydalin (Dobbie u. Lauder) 220; (Freund u. Josephy) 418; (Dobbie u. Lauder) 481.
Cotorinde, Konst. (Ciamician u. Silber) 527.
Cotarnin (Freund) 787.
Crassulaceenzellen, Aggregationsvorgänge (Klemm, P.) 620.
Creolin 585; (Kronacher) 118; (Schärges) 1033. — für inneren Gebrauch (Stroink jun., J. H. H.) 1032.
Croton-aldehyd, Darst. (Orndorff u. Newbury; Lieben) 457.
— säure, Derivv. (Michael u. Schulthess) 864. — feste (Michael, A.) 864; (Michael, H. A.) 865. — fl. (Michael und Schulthess) 864.
Cumaron, Reduktion (Alexander) 363.
Cuminaldoxim (Minunni u. Corselli) 904.
Cuprein, Umwandlung in homologe Basen (Grimaux u Arnaud) 47.
Cuprioxalat, Wassergehalt (Seubert und Rauter) 778.
— ammoniak, Wassergehalt (Seubert und Rauter) 778.
Cuprosilicium (Hampe, W.) 36.
Cyan, Best. im Jod (Meineke) 1004. — Unterschied v. den Halogenen (Hinrichs, G.) 641.
— acetyl-äthylanilin (Guareschi) 518.
— — amine (Guareschi) 516.
— — diphenylamin (Guareschi) 518.
— — methylanilin (Guareschi) 517.
— — piperidin, Oxydation (Guareschi) 517.
— — tetrahydrochinolin (Guareschi) 518.
— alkalien, Darst. (De Lambilly) 1015*.
— amide, neue Darstellungsweise (Berg, A.) 459.
— benzoësäure (Hoogewerff und van Dorp) 708.
— benzylchlorid (Cassirer) 900.
— bernsteinsäureäther, Synthesen (Barthe) 702.
— diphenylmethan (Cassirer) 900.
— essigsäure, Einw. d. Aldehyde (Fiquet) 323.
— — äther, Kondensation mit Benzaldehyd (Carrick) 41. — Synthesen (Barthe) 702.
— kalium, Verunreinigung durch NaCy (Stillman, Th. B.) 822.
— oximidoessigsäure, Oxydation (Hantzsch u. Miolati) 642.
— phenyltolylmethan (Cassirer) 900.
— propylmalonsäure (Blank) 897.
— tricarballylsäure (Müller, P. Th.) 67.
— wasserstoffsäure, Best. (Venturoli, G.) 57.
— zimmtsäureäther (Carrick) 41.
Cyanide, Fabrikation (Beilby) 983*.
Cyrtolith vom Mount Antero, veränderter (Genth) 987.
Cysteïn (Brenzinger) 161.
Cystin (Brenzinger) 161. — salzsaures, Krystallform u. optische Eigenschaften (Becke, F.) 643.
Cytisin (Partheil) 832. — salpetersaures (Tornquist) 644. — salzsaures (Tornquist) 644.

Dammarharz, Nachw. von Kolophonium (Hirschsohn) 949.
Dampf aus kochenden Salzlsgg., Temperatur (Sakurai, J.) 26.
— bad (Gooch) 695.
— cylinderabsätze, Analyse (Stillman, Th. B.) 639.
— kessel, Explosionen (Vivien) 596.
— — speisewasser, Reinigung (Schreib) 677.
— schmalz, Analyse (Goske, A.) 945.

Danalith v. Redruth (Miers u. Prior) 592. 988. — vom West Cheyenne Cañon (Genth) 987.
Darmfäulnis (v. Pfungen, R.) 1080.
Davyn (Rammelsberg) 591.
Decylacetylen (Krafft u. Reuter) 397.
Degras (Ruhsam) R.) 685
Dehydracetsäure, Bildg. (Minunni) 909.
Dehydro-diacetyllävulinsäure, Einw. von Benzaldehyd auf d. Ammoniakderivat (Magnanini u. Scheidt) 67. — Verh. zu Phenylhydrazin u. Hydroxylamin (Magnanini u. Scheidt) 321.
— nikotin (Pinner) 793.
— photosantonsäure (Cannizzaro u. Gucci) 870.
Deka-cetyldiglukoheptose (Fischer) 399.
— metaphosphorsäure (Tammann) 32.
— methylendiamin (Phookan u. Krafft) 352.
— methylenimin (Phookan u. Krafft) 352.
Denitrifikation durch einen Spaltpilz (Giltay u. Aberson) 223.
Dermatol 585.
Desaurin (Wachter) 174.
Desinfektion der Choleraausscheidungen durch Kalkmich (Pfuhl) 803. — im Grofsen (Nördlinger) 580. — durch Seifenlsg. (Kohlmeyer) 856. — d. städt. Abww. (Pfuhl) 1027.
— lehre (Buttersack) 580.
— mittel (Schärges) 1033. — aus Steinkohlenteer, Unters. (Helbing und Passmore) 640.
Desmingruppe (Rinne) 299.
Desoxybenzoin (Wachter) 174. — Derivv. (Petrenko-Kritschenko, P.) 363.
— carbonsäure (v. Miller u. Rhode) 326.
Desoxyfulminursäure (Seidel) 778.
Destillation (Huber) 339. — fraktionierte (Ekenberg, M.) 385.
Dextran, Bildg. (Bräutigam, W.) 648.
Dextrin, Prüfung 941. — Vergärbarkeit (Lintner, C. J.) 221. — Best.
Dextrose (Wiechmann) 309; in Gemengen (Wichmann) 135. — Zers. (Frankland u. Lumsden) 76.
Diabase (Milch, L.) 1038.
Diabetes, Urquellen d. Zuckers (Krawkow) 798.
Diäthylpiperidin (Prausnitz) 417.
Diacetalylharnstoff (Marckwald) 472.
Diacetbernsteinsäureester (Thal) 157.
Diacipiperazine (Tigerstedt) 902; (Bischoff) 975.
Diacyldiamin (Bistrzycki u. Ulffers) 321.
Dialysator (Linebarger, C. E.) 198.
Diamanten, künstl. Korrosionsfiguren (Luzi, W.) 662. — im Meteoreisen (Foote) 756.
Diamidoditolylpiperazin (Bischoff) 974.
Diamine (Fischer) 709. — Einw. v. Formaldehyd (Fischer u. Wreszinski) 741.
Diamido-mesitylen (Landau) 898.
— sulfobenzid (Lauth, Ch.) 213.
Diamyl-hydrochinon (Königs u. Mai) 707.
Diamyl-pyrogallol (Königs u. Mai) 707.
— brenzkatechin (Königs u. Mai) 707.
— resorcin (Königs u. Mai) 707.
Diaphterin 585; (Emmerich; Merck) 371.
Diapocinchonin (Jungfleisch u. Léger) 112.
Diaspor, Umwandlung (Thugutt) 885.
Diastase, Einw. auf Stärke (Schiffer) 825. — Verh. bei höheren Temperaturen (Lintner) 532. — Wirkung (Moritz und Glendinning) 221. 721.
Diäthoxylbernsteinsäureäther (Michael und Maisch) 864.
Diäthoxysulfphenylhydrazid (Altschul) 170.
Diäthyl-amidophenylarsenoxyd (Michaelis u. Rabinerson) 361.
— amidophenylchlorarsin (Michaelis und Rabinerson) 361.
— benzol (Fournier, H.) 826.
— thiophosphinsäure (v. Hofmann und Mahla) 704.
— formamidinplatinchlorid (Fock) 351.
— thiopropionsäure (Brenzinger) 163.
Diazo-amidoverbindungen, Äthylenderivv. (Meldola u. Streatfeild) 214.
— guanidin (Thiele) 68.
— thioäther (Tassinari) 521.
— verbindungen, Einw. auf Oxime (Mai) 109. — neue Synthese (Hirsch) 172. — Zers. (Hausser u. Müller) 214.
Dibenzamid (Jaffé) 901.
Dibenzyl-amin, Carbaminsäurechloride (Hammerich) 169.
— carbinamin (Noyes) 44.
— carbinol (Noyes) 44.
— cyanessigsäure (Cassirer) 900.
— harnstoffchlorid (Hammerich) 173.
— idenlutidin (Schuster) 417.
Dibiphenylenäthen (Gräbe, C. u. v. Manz) 1072.
Dibrom-benzoësäuren (Claus u. Weil) 42.
— bernsteinsäureäther, Einw. v. Natriumäthylat (Michael u. Maisch) 864.
— gallussäure (Bietrix, A.) 320.
— — äther (Biétrix) 575.
— hydrochelidonsäuremethylester (Fock) 351.
— malonsäure (Massol, G.) 66.
Dicarbopyrazolsäure (Marchetti) 210.
Dicarboxyglutaconsäure (Ruhemann und Morrell) 896.
Dichlor-acetonitril, polymeres (Tscherven-Iwanoff) 512.
— benzoësäuren (Claus u. Stavenhagen) 71.
— nitrodiketohydronaphtalinhydrat (Zincke u. Scharfenberg) 218.
— zimmtsäure (Nissen) 744.
Dicyan-benzyl-acetonitril (Cassirer) 900.
— — cyanessigsäure (Cassirer) 900.
— naphtalin (Cleve) 717.
Diformyldiphenylphenylendiamin (Brunck) 780.
Difuryl-chinoxalin (Büsscher) 711.
— naphtochinoxalin (Büsscher) 711.
— toluchinoxalin (Büsscher) 711.

Diffusion d. Gase (Freer) 392. — v. in W. gelösten Stoffen (Arrhenius, L.) 642.
Diffusionstheorie, Nernst'sche (Wiedeburg, O.) 861.
Digitalonsäure (Kiliani) 329.
Digitaligenin (Kiliani, H.) 48.
Digitalin verum (Kiliani, H.) 48.
Digitogenin (Kiliani, H.) 48.
Diglykolamidsäure (Schmelcher) 645.
Dihydrazinditolyldisulfosäure (Helle) 479.
Dihydro-benzol, Synthese (Baeyer, A.) 175.
— santinsäure (Grassi-Cristaldi) 872.
— terephtalsaures Barium (Muthmann) 643.
— phenylchinazolin (Wolff) 901.
— phtalsäure (Baeyer) 166.
— xylol (Bayer, A.) 319.
Diimiddicarbonsäure (Thiele) 518.
Dijod-acetakrylsäure (Angeli u. Chiossi) 353.
— resorcinmonosulfosäure (Darzens und Dubois) 779.
Dikaliumtetranatriumhexametaphosphat (Tammann) 31.
Diketone, Kondensation mit Harnstoff und Thioharnstoff (Evans) 866.
Dikresol (Halle) 479.
— disulfosäure (Helle) 479.
Dillalyl (Griner) 286.
Dimalonamid (Ruhemann u. Morrell) 896.
Dimetaphosphate (Tammann) 31.
Dimesitylharnstoff (Landau) 898.
Dimethyl-acetobutylamin (Lipp) 417.
— amidophenylarsensulfür (Michaelis und Rabinerson) 361.
— anilin-arsenoxyd (Michaelis u. Rabinerson) 361.
— — chlorarsin (Michaelis u. Rabinerson) 361.
— äpfelsäure (Michael u. Tissot) 865.
— apionolcarbonsäure (Bartolotti) 574.
— diacetylen (Griner) 286.
— dichinolylin (Eliasberg u. Friedländer) 166.
— dihydrindol (Paal u. Laudenheimer) 899.
— dipiperidyl (Ladenburg, A.) 791.
— formamidinplatinchlorid (Fock) 351.
— hydrindol (Paal u. Laudenheimer) 899.
— indol (Ferratini u. Garelli) 524.
— maleïnsäureanhydrid (Michael u. Tissot) 865.
— maleïnanilsäure (Michael u. Tissot) 865.
— naphtaline (Wendt) 869.
— phtalidcarbonsäure (Cannizzaro u. Gucci) 870; (Gucci, P.) 1070.
— phenylthiosemicarbazid (Marckwald) 912.
— piperidin (Lipp) 417.
— pyrrolcarbonsäure (Angeli) 715.
— toluidin, Einw. v. Formaldehyd (Alexander, H.) 358.
— toluylendiaminthiosulfos. (Bernthsen) 969.
Dinaphterin (Emmerich) 117; (Kronacher) 118.
Dinaphtyl-diacetylen (Leroy) 829.
Dinaphtyl-diacidimethylpiperazin (Tigerstedt) 902.
— diacipiperazin (Bischoff) 975.
— monopiperazin (Bischoff u. Trapesonzjanz) 974.
Dinitro-amidoditoluylamin (Nietzki u. Rehe) 971.
— ditolylamin (Nietzki u. Rehe) 971.
— mesitylacetamid (Landau) 898.
— phenol, Darst. (Reverdin u. de la Harpe) 40.
— phenylessigsäuremethylesterazobenzol (Tornquist) 644.
— propan (Keppler u. Meyer) 155. 733.
— sacyle (Holleman, A. F.) 172. 971.
— tolylamidophenylamin (Nietzki u. Rehe) 971.
— tolylnaphtylamin (Nietzki u. Rehe) 971.
— tolylphenylamin (Nietzki u. Rehe) 971.
— toluyldimethylamidophenylamin (Nietzki u. Rehe) 971.
Dinitrosoazobenzol (Willgerodt) 44.
Diastatisches Ferment d. Blutes (Bial, M.) 1021.
Diopsid v. Achmatowsk (Buss) 665.
Dioptas (Thaddeef) 374; (Lacroix, A.) 1057.
Dioxime, stereoisomere, aus Acet- u. Benzoylessigäther (Nufsberger) 411.
Dioximidosäuren, Oxydation (Hantzsch u. Miolati) 642.
Dioxy-bernsteinsäureester (Anschütz und Parlato) 157.
— alylpiperidin (Zucco) 617.
— aurindicarbonsäure (Caro) 744.
— benzoësäure, Einw. v. Chlor (Zincke u. Fuchs) 740.
— benzole, Dinatriumverbb. (de Forcrand) 200.
— benzoylbenzolsulfonsäure (Blackshear, Ch. C.) 1019.
— benzpinakolin (Rempinski) 575.
— diphenylsulfoxyd (Schall u. Uhl) 164.
— fettsäuren, Darst. (Schmidt u. Toenges) 1087*.
— methylhydrastimid (Freund) 790.
— perchlormethylcyanidin (Tscherve-Iwanoff) 512.
— terephtalsäureester (Muthmann) 644.
— thiobenzole, Best. d. chem. Ortes (Tassinari) 521.
Dipenten (Kwasnick) 116; (Wallach; Henne, A.) 414; (Wallach u. Rheindorff) 783.
Diphenyl-amin, Bildg. (Heidenreich und Meyer) 358. Darst. (Hirsch) 383*.
— äthylacipiperazin (Bischoff u. Trapesonzjanz) 974.
— anilguanidin (Marckwald u. Wolff) 913.
— diacidimethylpiperazine (Tigerstedt) 902.
— dimethylacipiperazin (Bischoff u. Trapesonzjanz) 974.
— hydantoin (Bischoff u. Hanssdörfer) 486.
— hydrazonbromopiansäure (Tust) 385.

Diphenyl-imido-biazolon (Marckwald) 912.
— — biazolonylmerkaptan (Marckwald) 912.
— — biazolonylmethylsulfid (Marckwald) 912.
— isophtalsäure (Döbner) 66.
— methylthiosemicarbazid(Marckwald)912.
— monoacimethylpiperazin (Bischoff und Trapesonzjanz) 974.
— monoacipiperazin (Bischoff u. Trapesonzjanz) 973.
— oxamid, asymmetrisches (Guareschi) 518.
— phenylendiamin, Derivv. (Brunck) 779.
— pyrazolcarbonsäure (Bischler, A.) 1068.
— propionsäure (Liebermann u. Hartmann) 326.
— schwefelharnstoff (Lange) 488.
— semithiocarbazid (Tivoli) 868. 869.
— sulfinoxyd (Béhal u. Desgrez) 321.
— thioharnstoff (Werner) 39.
— thiosemicarbazid (Marckwald) 912.
— urazin (Peratoner u. Siringo) 742.
Diphenylenoxyd, neue Synthese (Täuber u. Halberstadt) 745.
Dipiperidein (Wolffenstein) 792.
Dipiperidyl (Blau, F.) 177.
Dipropargyl (Griner) 286; (Brühl) 707. — Addition v. Jod (Peratoner) 739.
Dipropenyl (Griner) 286.
Dipropylharnstoff (Chancel) 459.
Diphtalimidomesitylen (Landau) 898.
Diphtherie (Jänicke) 365. — Toxalbumine (Brieger u. Wassermann) 927.
— bacillen, Mischkulturen (v. Schreider) 724. — Toxin (Guinochet) 533. — Umwandlung v. Nährstoffen (Dzierzgowski und v. Rekowski) 928.
— gift, Wrkg. d. Fermente (Gamaleia) 800.
Disazofarbstoff, blauer direkt färbender, aus Dianisidin (Farbenfabriken) 1016*. — aus Tetrazoditolyl und Dioxynaphtalinmonosulfos. (Farbenfabriken) 856*. — gemischter (Aktiengesellsch. f. Anilinfabrikation) 688*
Disazofarbstoffe aus Azoxyanilin, Überführung in Trisazofarbstoffe (Rosenstiehl) 1016*. — beizenziehende aus Diamidosulfobenzid (Farbwerke) 191*. — aus d. Diamidonaphtalin-β-disulfos. (Cassella & Co.) 279*. — direkt färbende gemischte, aus Benzidin (Farbenfabriken) 192*. — für Druck u. Färberei (Farbenfabriken) 240*. — echte, für Druck und Farberei (Farbenfabriken) 279*. 280*. — sekundäre, aus Amidoanissäure (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 887*. — sekundäre, aus Amidosulfobenzoës. (Farbenfabriken) 855*. — sekundäre, blauviolette, blaugrüne bis schwarze (Farbenfabriken) 855*. — sekundäre, für Druck aus Amido-p-oxybenzoës. (Farbenfabriken) 279*. — direkt färbende gemischte, aus Tetrazodiphenoläthern (Farbenfabriken) 1086*.
Dissociation von BaO_2 (Le Chatelier, H.) 1061. — elektrolytische (Traube, J.) 1061. — v. Elektrolyten in Lsgg. (Vernon, H. M.) 729. — elektrolytische, von Salzen (Noyes, A. A.) 244; (Angeli u. Boeris) 506; (van Laar, J. J.) 700. — in verd. Tartratlsgg. (v. Sonnenthal, R.) 346.
— grade, kleine, Messung (Trevor, J. E.) 859.
— konstanten organ. Säuren (Walker, J.) 352. 702.
Dithiocarbonsäuren (Daccomo, G.) 827.
Ditolyl-amin, Carbaminsäurechloride (Hammerich) 169.
— äthylacipiperazin (Bischoff u. Trapesonzjanz) 974.
— diaci-dimethylpiperazine (Tigerstedt) 902.
— — piperazin (Bischoff u. Hausdörfer) 466.
— — piperazine (Bischoff u. Hausdörfer) 468.
— dimethylacipiperazin (Bischoff u. Trapesonzjanz) 974.
— disulfosäure (Helle) 478.
— harnstoffchlorid) Hammerich) 173.
— hydantoin (Bischoff u. Hausdörfer) 466.
— methylacipiperazin (Bischoff und Trapesonzjanz) 974.
— monoacipiperazin (Bischoff u. Trapesonzjanz) 974.
Diuretinum 585.
Diuritisches Ganggestein (Milch, L.) 1038.
Dixanthon (v. Kostanecki u. Seidmann) 112.
Dynamit, Analyse (Sanford) 547.
Divinylglykol (Griner) 287.
Dodecylacetylen (Krafft u. Reuter) 397.
Dodekahydronaphtalin (Markownikoff) 211.
Doppelbrechung (Rinne, F.) 298.
Doppelverbindungen, Löslichkeit (Behrend) 818.
Drahtdreieck (Coleman, J. B.) 18.
Drainagewässer (Scheffler, H.) 121.
Drehung, magnetische (Perkin, W. H.) 145; v. Ketonderivv. (Perkin) 958.
Drehungsvermögen, Wechsel d. Vorzeichens (Le Bel, J. A.) 563.
Dreifufs v. Glas (Reatz, W.) 693.
Druck, osmotischer (Meyer, L.) 147.
Düngemittel (Girard, A. Ch.) 879. 1076. — superphosphathaltige, aus eisenreichen Phosphaten (Jähne) 120.
Dünensand (Retgers) 980.
Dünndarmsaft, Verh. bei akutem Darmkatarrh (Hoffmann, E.) 368.
Dulcin (Riedel, J. D.) 1032.
Dulcit, optisches Verh. (Crossley, A. W.) 646. — Vork. (v. Lippmann, E.) 1068.
Dyspepsia nervosa, Salzsäuresekretion (Geigel u. Abend) 801.

Ecgonylcocasäure (Hesse) 616.
Eisen, Analyse (Rothe) 556. — Aufnahme in d. Organismus des Säuglings (Bunge,

G.) 486. — Ausscheidung durch d. Galle (Anselm, R.) 486. — Best. kleiner Mengen (Huppert) 426; d. Kohlenstoffs (Reinhardt) 549; des Mn (v. Reis) 940; des P (Handy) 185; des S (Thörner) 131; (Blum; Eeastwick) 423. — Carburation (v. Jüptner) 734. — Einw. v. Kohlenoxyd (Guntz) 34. — in d. Leber (Bunge) 487. — Legierungen mit Aluminium u. Mangan (Hogg) 734. — Trennung v. anderen Elementen (Rothe, J. W.) 554.
Eisen-carbonyl (Mond, L.) 1062. — Vork. im Leuchtgase (Guntz) 34.
— chlorid, Hydrate (Roozeboom) 954. — Löslichkeit mit Salmiak (Roozeboom) 698.
— erz v. Clinton (Smyth jun., C. H.) 669.
— erze, Entstehung (Kimball, J. P.) 671.
— flecken in Baumwollzeug (Weber) 342.
— glanz (Pirsson) 751.
— haltige Medikamente (Le Chatelier, H.) 586.
— heptanitrososulfosäure (Marchlewski u. Sachs) 862.
— kies, kobalt- und nickelreicher von der Grube Heinrichssegen (Laspeyres) 665.
— oxyd, Best. in Mineralphosphaten (Mariani u. Tasselli) 673.
— rost, magnetischer (Liversidge, A.) 1062.
— salze, Darst. (Buisine, A. u. P.) 337.
— sulfat, Rk. gg. Phosphate (Caseneuve u. Nicolle) 121.
— thongranat (Thiel) 842.
— wasser de Roufaque (Essner) 595.
Eiweifs, angebliches Vork. in d. Wandungen d. vegetabilischen Zellen (Moore, S. L. M.) 872. — zur Ernährung nötige Menge (Demuth) 1078. — Einwirkung v. Calciumchlorid (Ringer, S.) 177. — Nachw. im Harn (Rosenbach) 557.
— fänger, chem. Wirksamkeit (Strohmer u. Stift) 764.
— körper, Darmfäulnis (von Pfungen, R.) 1080.
— milch (Rieth, R.) 101.
— molekül, Jodalbuminat u. Konst. (Jendrássik, E.) 294.
— reaktionen, neuere (Vas, B.) 942.
— stoff, Abscheidung der Milch (Denigès) 559.
— stoffe, Best. in Milch und Milchprodd. (Carcano) 56. — Verdaulichkeit (Stutzer, A.) 1026.
Elektrischer Apparat, neuer (Habermann) 198.
Elektrolyse, Abscheidung v. Ndd. (Kümmell, G.) 26. — die zweckmäfsigsten Elektrizitätsquellen (Nissenson u. Rüst) 540.
Elektrolytische Trennung von Metallen (Freudenberg) 671.
Elektromotorische Kraft, Beziehung zur Schwerkraft (Gore, G.) 729.
Elemente, Formen d. Sauerstoff- u. Wasserstoffverbb. (Flawitzky, F.) 498.
Elemiharz (Wallach u. Rheindorff) 783.
Emetin, Best. (Kottmayer, G.) 638.
Emmensäure, Nichtexistenz (Otte, R.) 683.
Endoconidium temulentum (Prillieux und Delacroix) 224.
Energetik (Ostwald, W.) 245. 860.
Energie, chemische, Umwandlung in elektrische (Miller) 954.
Entwickler, organ., Rkk. (Liesegang, R. E.) 816. — photographische (Lumière, A. u. L.) 287.
Enzyme, tryptische, Mikroorganismen (Fermi) 76.
Epidot des Val d'Ala (La Valle, G.) 931.
Erbse, Wurzelknöllchen (Frank, B.) 653.
Erdalkalien, Darst. (de Lambilly) 1015*.
Erdboden, entgiftende Vorgänge (Falk u. Otto) 225. — Entgiftungsvorgänge (Otto. R.) 625.
Erden, alkal., mafsanalytische Best. (Vitali, D.) 58. — Existenz einer noch unbekannten sauren Mineralsubstanz (de Mondesir, P.) 507.
Erdnufskuchen, Fälschungen (Hiltner, L.) 311.
Erdöl, Entstehung (Ochsenius, C.) 595. — Festmachung und Verseifung (Haack; Donath) 143. — kaukasisches (Erdmann, H.) 383. — Oxydation und Verseifung (Haack) 1012. — v. Peru (Weinstein, L.) 129. — pyridinartige Basen (Zaloziecki, R.) 495. — siehe: Petroleum etc.
— säuren (Zaloziecki, R.) 303.
Erdwachs, Bildg. (Kast u. Seidner) 129.
Ergotinsäure, Zus. (Kruskal, N.) 371.
Erhitzungsapparat für mikroskopische Präparate (Schrauf, A.) 385.
Ernährung mit Kohlehydraten u. Fleisch (Pflüger, E.) 90. — d. kranken Menschen mit Albumosepepton (v. Noorden) 365.
Erukasäure, Stereochemie (Holt) 735.
— phenylhydrazid (Holt) 736.
Eruptivgesteine, Struktur u. Klassifikation (Rosenbusch, H.) 845.
— stöcke aus d. Gebieten d. Cima d'Asta (Salomon, W.) 846.
Erythrit, basische Alkoholate (de Forcrand) 29. — spez. Wärme (Longuinine) 571.
Erze, Auslaugen (Bohm) 431*. — Best. des P (Handy) 185.
Espartogras, Abfalllauge v. Kochen (Higgin) 1014*.
Essig-ester, substituierter, Verseifung (Freer u. Dunlap) 455.
— fabrikation (Nettleton) 341.
— säure, Darst. aus Cellulose (Isaac, J. F. V.) 400. — hochprozentige, Erzeugung (Rohrmann, L.) 144*. — Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Matignon) 65. 924.
Esterbildung (Stohmann und Langbein) 821.
Etiketten, Aufkleben 1013.

Eugenol, Derivv. (Thoms) 109.
— methylester (Wallach und Rheindorff) 783.
Eukalyptol, Fälschung mit Alkohol (Warin) 587.
Eukalyptusöle (Helbing u. Passmore) 179. 918; (Anthoine) 978.
Euklas (Hussak) 931.
Eukryptit (Rammelsberg) 591.
Eupatorin (Shamel, C. H.) 50.
Euphorinum 585.
Europhenum 585.
Euxanthon (Herzig) 287.
— säure (Herzig) 287.
Exalgin 585.
Explosivstoffe, Gefahren bei d. Erzeugung (Guttmann, O.) 143. — Verbesserungen (de Mosenthal, Salamon u. Hood) 1014*; (Curtis u. André) 279*.
Exspirationsluft, Giftigkeit (Merkel, S.) 656.
Extrakte, narkotische, Best. d. Alkaloidgehaltes (Partheil) 638.
Extraktionsapparat (Holde) 561; (Farnsteiner) 437. — für Rübenunters. (Müller, M.) 19.

Facelith (Rammelsberg) 591.
Fäces, Unters. für diagnostische Zwecke (Graffenberger, L.) 660.
Fälschung von Desinfektionsmitteln (van Hamel Roos) 878. — d. Nahrungsmittel in Amerika 370.
Fälschungen in Belgien (D'Hont, E.) 728; (van den Berghe, J.) 877. — in Deutschland (Fischer, Sartori u. Runschke) 231. 369; (Amthor) 804. — in Frankreich (Astre) 232. 878. — in Holland (Mazure, J.) 583. 805. 878. — in Rufsland (Dragendorff, G.) 584. — in der Schweiz (Schaffer) 728. — in d. Türkei 370. — in d. Vereinigten Staaten (Tucker, W. G.) 232; (Abbott, S. W.) 370.
Färben von seidenen Geweben od. Garnen (Truman) 983*. — von Textilfasern mit Goldsalzen (Odernheimer) 1016*.
Färbeprozefs (Cross u. Bevan) 401.
Fäulnis fester tierischer Ausleerungen (Jentys) 924.
Farbe, Ursprung (Armstrong, H. E.) 145. 923.
Farbenmafs, neues, für natürliche Wässer (Hazen) 541.
Farbreaktionen aromatischer Trioxyverbb. (Stahl) 1049.
Farbstoff aus Alizarinbordeaux (Farbenfabriken) 343*. — blauer, aus Sumachtannin (Collin, C. A.) 383*. — violettschwarzer, aus Amido-α-naphtolmonosulfos. (Kern u. Sandoz) 887*.
Farbstoffe aus Alizarinbordeaux u. seinen Analogen (Farbenfabriken) 344*. — der Alizarinreihe (Farbenfabriken) 343*. — aus den Analogen des Alizarinbordeaux (Farbenfabriken) 344*. — blaue basische (Leonhardt, A. & Co.) 384*. — blauviolette, der Rosanilinreihe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 432*. — Fabrikation (The Clayton Aniline Company u. Hall) 983*. — Fortschritte in d. Indrustrie (Ehrmann, E.) 142. — gelbe, Nachw. in Nahrungsmitteln (Chiappe) 427. — grüne basische, d. Triphenylmethanreihe (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 887*. — aus der Indigoreihe (Badische Anilin- und Sodafabrik) 144*. 920*. — künstl., Analyse (Matos, L. J.) 949. — aus der Nitrosomonobenzylanilinsulfos. (Farbenfabriken) 280*. — neue industriell dargestellte 142. — neue rote basische, d. Triphenylmethanreihe (Farbenfabriken) 384*. — rote basische, d. Rhodaminreihe (Majert, W.) 192*. — stickstoffhaltige d. Alizarinreihe (Farbenfabriken) 192*. — 5 Azofarbstoffe, Disazofarbstoffe etc. — aus Fluoresceïnchlorid (Farbwerke) 1085*. — Hydroxylreihe, der Alizarinreihe (Farbenfabriken) 1087*.
Faserstoffe, Bleichen (Mahieu, A.) 191*.
Fehlerquelle durch Gasflammen (Lieben, A.) 105.
Feldversuchswesen in Lothringen (Gerdolle, H.) 856*.
Feldmausplage (Löffler) 331.
Feldspat, grüner (Thiel) 842. — Verwachsung mit Pyroxen (Bayley) 670.
Fencholen-alkohol (Wallach) 216.
— amin (Wallach) 216.
— säure (Wallach) 175.
Fenchon (Wallach) 828.
Fenchonitril (Wallach) 175.
Fenchonoxim (Wallach) 828.
Fenchyl-alkohol (Wallach) 828.
— amin (Wallach) 828. — Vergleichung mit Bornylamin (Wallach) 215.
Ferment v. Anagallis arvensis (Daccomo u. Tommasoli) 532. — diastatisches, des Blutes (Bial, M.) 1021.
Fermentation fester tierischer Ausleerungen (Jentys) 924.
Fermente, fettspaltende u. glykosidspaltende (Sigmund, W.) 579.
Fernewirkung, chem. (Ostwald, W.) 65.
Ferri-cyankalium, Anw. zur Mafsanalyse (Luckow) 179. 805.
— phosphate, Dissociation durch W. und Salzlsgg. (Lachowicz, B.) 152.
— salze, Rk. mit lösl. Rhodaniden (Krüss u. Moraht) 446. — Rkk. mit Sulfocyanidin (Vernon, H. M.) 922.
Ferro-aluminium, Best des Al (Rozycki, P.) 1047.
— bronze (Bott) 983*.
— chrom, Best. des Cr (Clark) 425.
— cyankalium, Anw. zur Mafsanalyse (Luckow) 179. 805.
— mangan, Best. des Mn (Bastin) 632.

Ferrum reductum (Appel, T.) 586.
Fett, Best. in d. Milch (Richmond) 635; (Neumann; Graffenberger) 760; in Milch u. Milchprodukten (Thörner) 429. 540; (Fleischmann) 430; im Brot (Weibull) 636. — Auswaschen v. freien Mineralss. (Ekenberg) 689.
Fette, Best. der unverseifbaren Substanz (Mansbridge, W.) 134. — fremde, in d. Butter (Erdélyi) 761. — therapeutische Leistungen (Hauser) 51. — Unters. (Wilson) 942. — Reinigung (Nördlinger) 1087*.
Fett-industrie, Fortschritte (Holde) 683.
— körper, Verseifung (Stein, Bergé u. de Roubaix) 311*.
— reihe, Substitution (Meyer u. Müller) 611. — Übergänge zur Benzolreihe (Döbner) 66.
— säure, neue ungesättigte (Shimoyama) 646.
— — äther, bromierte, Einw. alkalischer Nitrite (Lepercq) 207.
— säuren, bromierte, Darst. (Genvresse, P.) 207. — freie, Auswaschen (Ekenberg) 690.
Feuerungen, Beurteilung (Fischer, F.) 682. 816.
Fibroin, Darst. u. Eigenschaften (Vignon) 978. — Rotationsvermögen (Vignon) 748.
Ficusharze (Rennie, E. K. und Goyder, G.) 1020.
Filter, Chamberland'scher, Durchlässigkeit für Bakterien (v. Freudenreich) 723.
— einrichtungen, Prüfung (Giltay u. Aberson) 618.
— macher (Ziegler, O.) 889.
— material (Wilson) 982*.
Filtrierapparat, selbstthätiger (Hoffmann, F. A.) 692.
Filtrieren mit umgekehrtem Trichter (Ungerer, A.) 541.
Firnisse, Darst. (Smith) 431*.
Fische, Respiration (Duncan und Hoppe-Seyler) 799.
Flammen, Leuchten (Lewes) 497. — umgekehrte (Habermann) 195.
Fleisch, Grauwerden (Falk u. Oppermann) 1028.
— pepton, Denaeyer's (Niederhäuser, E.) 103.
Fluatation (Buchner) 1007.
Fluate (Buchner) 1006.
Flüsse, Selbstreinigung (Pfeiffer u. Eisenlohr) 98; (Buchner) 225.
Flüssigkeiten, Zähigkeit (Handl u. Pribram) 147.
Fluor, Nachw. in Knochen (Carnot) 87.
Fluoresceïn, Acetylester (Herzig) 290.
— gruppe (Meyer u. Hoffmeyer) 320.
Fluorescin (Herzig) 290.
Fluoride, Anw. in d. Fabrikation v. Alkohol (Baekeland) 764. — Einw. v. H_2O_2 (Piccini) 567.
Fluor-gehalt d. Knochen u. Zähne (Gabriel) S.) 1045.
— oxymolybdänsaure Salze (Mauro) 38.
— verbindungen, Ablagerung im Organismus (Brandel u. Tappeiner) 537.
Fluorolin (Hesse) 481.
Folgerit (Emmens) 754.
Formaldehyd (Kekulé, A.) 647. — antiseptische Eigenschaften (Trillat, A.) 224; (Aronson, H.) 579. — Eigenschaften (Berlioz u. Trillat) 457. — Einw. a. d. Nahrungsmittel (Jablin-Gonnet) 1028. — Einw. v. Naphtol (Hosaeus, H.) 1074. — Kondensationen (Pulvermacher) 742.
Formiate, Elektrolyse (Warwick) 54.
Formose (Löw) 737.
Frettchenseuche (Petri u. Maafsen) 535.
Fuchsit v. Habersham (Genth) 988.
Fucose (Günther u. Tollens) 515.
Fulgurit v. Waterville (Bayley, W. S.) 753.
Fulminursäure (Seidel) 778.
Fumarin (Battandier, J. A.) 47.
Furazon (Angeli) 325.
Furfurantialdoxim (Goldschmidt u. Zanoli) 705.
Furfurol, Bildg. aus Glykurons. u. Eiweifsstoffen (Günther, de Chalmot u. Tollens) 705. — Farbenreaktionen (Laves) 132. — Kondensationsprodd. mit Basen (de Chalmot) 522. — Oxime (Goldschmidt u. Zanoli) 705.
Furfuryllutidindicarbonsäure (Heiber) 418.
Furoin, Einw. auf Diamine (Büsscher) 711.
Fuselöl, Alkohole (Schüpphaus) 206.
Fütterungsversuche mit neuen Zuckerarten (Cremer) 884. — mit Sonnenblumenkuchen (Klein, J.) 883.
Futter, Verdaulichkeit (Weiske, H.) 590.
Futtermittel, Verfälschung durch Steinnufs (Bretschneider) 298.

Gärung, fraktionierte (Morris u. Wells) 222.
Galaktan (Schulze, E.) 400.
Galaktonsäure (Schnelle u. Tollens) 515.
Galenit, neue Form (Cesàro) 493.
Gallacetophenon 585.
Galle, Alkaliengehalt (Glass, J.) 655. — Eisenausscheidung (Anselm, R.) 486.
Galleïn (Herzig) 290.
Gallenfarbstoff, Nachw. im Harn (Rosenbach) 557; kleiner Mengen im Blute (v. Jacksch) 557.
— steine, uneigentliche (van Senus, A. C. H.) 879.
Gallus-gerbsäure (Trimble) 72.
— säure, Umwandlung in Pyrogallol (Caseneuve, P.) 212. — Verh. im Organismus (Mörner) 250.
— säureäther (Biétrix) 575.
Gambir (Procter, H. R.) 68.
Ganggestein aus dem Habachthal (Weinschenk, E.) 128.

Gardenia (Heckel u. Schlagdenhauffen) 529.
Gas, natürliches, flammenlose Verbrennung (Cabot, G. L.) 1047.
— apparat für Laboratorien (Burgemeister, A.) 20.
Gase, Best. d. spez. Gew. (Moissan u. Gautier) 390. — Effusion (Freer) 392. — Elastizität (Paschl, C.) 564. — Extraktion aus W. (Robson, J.) 422; (Hoppe-Seyler) 630. — komprimierte, Gefahren (Budenberg u. Heys) 137. — Lösungswärme in Fll. (Pickering, S. U.) 200.
Gas-entwicklungsapparat (Reatz, W.) 695; (v. Kalecsinszky, A.) 1058.
— explosionen, Messung des erzeugten Druckes (Lean u. Bone) 498.
— glühkörper (Fahnehjelm, O. B.) 280*.
— glühlicht, Auer'sches 765.
— schwarz (Janda) 840.
— volumeter (Müller) 433. — verbessertes (Lunge, G.) 1057.
— waschapparat (Habermann) 198.
— wechsel, Einfl. d. Übung (Gruber) 536. — respiratorischer (Bohr u. Henriquez) 249. 536; unter d. Einflusse d. Nahrungsaufnahme (Magnus-Levy) 484.
Gefäfse, eiserne, für feuerflüssige Massen (Foehr) 856°.
Gekrösegips v. Klausenburg (Koch, A.) 1036.
Gelatinieren d. Arzneien (Hauer) 256.
Genufsfleisch, rohes, Bakterien (Kraus) 227.
Geologie von Canada (Selwyn, Dawson, Browman, Tyrrell und Lawson) 380. — von Unteritalien (Deecke) 301. 302.
Gerberei, Theorie (Knapp, F.) 1055.
— extrakte, Entfärben u. Klären (Huillard, A.) 688*.
Gerb-flüssigkeiten (Zwillinger) 1088*.
— säure, Verhalten im Organismus (Mörner) 250.
— säuren, genetische Beziehungen (Heckel u. Schlagdenhauffen) 529.
— stoff, Absorption durch Haut (v. Schröder, Pässler u. K.) 277. 1054.
Gerste, Verteilung und Zustand d. Eisens (Petit, P.) 482.
Geruch- und geschmacklose neutrale, die Schleimhäute nicht angreifende Stoffe (v. Heyden Nachf., F.) 312*.
Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung (Natanson, L.) 388. 438.
Gestein der 1891 bei Pantellaria entstandenen Vulkaninsel (Förstner, H.) 935.
Gesteine, Idrianer (Janda) 840. — Liguriens (Tognini, F.) 934. — ostalpine (Milch, L.) 1038. — plutonische u. metamorphe, bei Omeo (Howitt, A. W.) 381. — saure (Le Chatelier, H.) 491. — des venetianischen Gebietes (Artini, E.) 933.
Getreideschlempe, getrocknete (Schulze, B.) 298.
Gewächse, krautartige, Einfl. des elektrischen Lichtes (Bonnier, G.) 834.
Gewebe, vom lebenden Körper getrennt (Gautier u. Landi) 85. — retikuliertes (Siegfried) 747. — wasserdichte (Smith, J. G.) 687*.
Gewicht, spez., Best. (Wright, C. R. A.) 17; (Fulton, H. B.) 18.
Gleichung der geraden Linie (Nickel, E.) 1056°.
Gilt-Edge-Butter-Compound (Wiley) 430.
Gingerbeer (Ward) 226.
Gips (Thaddeef) 375. — v. Alt-Straschnitz (Katzer) 843. — als Düngemittel (Girard, A. Ch.) 1076. — von Girgenti (Pirsson) 751.
Gläser, natürliche, Umwandlungen (Thugutt) 886.
Glas für chem. Geräte (Weber u. Sauer) 596; (Weber, R.) 627. — chem. Verh. (Förster) 776. — Einw. d. Ammonsulfats (Lachaud u. Lepierre) 598. — Graphochemie (Nickel, E.) 445. — d. Objektträger u. Deckgläschen, Zus. (Weber, R.) 422. — Verhalten gg. Alkalilsgg. (Förster) 777.
— fabrikation, Verbesserungen (Thomas, T. C. J.) 686*.
— wolle, Bleigehalt (Blum, L.) 420.
Glaubersalz in d. Kalibergwerken v. Kalusz (Zaloziecki, R.) 492. — Siedepunkt der Lsg. (Sakurai) 28.
Glaukodot (Thaddeef) 375.
Gleichgewicht, chem., in Elektrolyten (Gore, G.) 442. — chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck (Spring, W.) 389.
Glimmer, brauner (Thiel) 842. — Konst. (Clarke u. Schneider) 375.
— peridotit v. Kentucky (Diller) 842.
Globulin, respiratorisches, im Blute der Chitonen (Griffiths) 835.
Glukoheptit (Fischer) 399.
Glukoheptonsäuren (Fischer) 399.
Glukoheptose (Fischer) 399.
Glukononit (Fischer) 400.
Glukononsäure (Fischer) 400.
Glukononose (Fischer) 400.
Glukooktit (Fischer) 400.
Glukooktonsäure (Fischer) 400.
Glukooktose (Fischer) 400.
Glutaminsäure, neues Deriv. (Menozzi u. Appiani) 736.
Glutar-imid (Wolffenstein) 791.
— säure (Massol) 207. — Elektrolyse (Brown u. Walker) 511.
Glycerin, Best. (Suhr, E.) 307; im süfsen Weine (Lecco) 428; in vergorenen Getränken (Proskauer, B.) 190; im Wein (Baumert) 634. — Eisengehalt (Schöpp, R.) 186.
Glykogen (Fränkel, S.) 84. — Vork. im Blute (Huppert) 873.
Glykokoll (Schmelcher) 645.
Glykolaldehyd (Fischer und Landsteiner) 647; (Marckwald u. Ellinger) 897.

Glykolsäure (Schmelcher) 645. — Verbrennungswärme (Berthelot) 731.
Glykonsäure (Schnelle u. Tollens) 514.
Glykose, Bildg. im Organismus bei Sauerstoffmangel (Araki) 250. — Pentacetate (Franchimont, A. P. N.) 706. — saccharimetrischer Koeffizient (Grimbert, L.) 759.
Glykosurie, alimentäre (Kolisch, R.) 879.
Glykosurinsäure im Harn eines Diabetikers (Geyger) 658.
Glyoxalin (Rung u. Behrend) 511. — Konst. (Marckwald) 471.
Glyoxalnatriumdisulfit, Einw. von Aminbasen (Hinsberg) 779.
Glyoxylsäure, thermische Unterss. (Berthelot u. Matignon) 565.
Gneifs v. Borgone (Piolti, G.) 930.
Gold, Abscheidung (Bohm) 431*. — Best. kleiner Mengen in unedlen Metallen (Whitehead) 426. — Extraktion (Pollock, J. H.) 431*. — Doppelhaloide (Petersen, E.) 893. — Gewinnung (French u. Stewart) 687*. — maßanalytische Best. (Franceschi, G.) 58. — Scheidung (Warren) 759.
— aluminiumlegierungen, Schmelzpunkte (Roberts-Austen, W. C.) 107.
— kadmiumlegierung (Heycock, C. T. u. Neville, (F. H.) 1063.
— lager v. Pine Hill (Lindgren, W.) 493.
— niederschläge in pilzähnlichen Fäden (Liversidge, A.) 669.
Gombi (Hartwich) 837.
Goniometer (Goldschmidt, V.) 385.
Gorgonzolakäse, Fälschungen (Billitz) 103.
Grammatit (v. Sandberger, F.) 302. 1037.
Granat, gestreifter, v. Buckfield (Baylay, W. S.) 876.
Granat-Granulit in Tirol (Ploner, P. J.) 128.
Granitstock d. Elsässer Belchen (Deecke, W.) 847.
Granit des unteren Valsesia (Strüver, G.) 1038.
Graphochemisches Rechnen (Nickel) 953.
Großdesinfektion (Nördlinger) 580.
Grubengas, Best. (Grébant) 942. — Entdeckung u. Messung (Clowes, F.) 21.
Gründüngung (Strebel, V.) 856°.
Grünerit (Lane, Keller u. Sharpless) 663.
Grünpreßfutter (Albert, F.) 881.
Guajakol (Brandes) 837.
Guanidin (Matignon) 199; (Holleman) 972. — in Keimlingen (Schulze) 797. — neue Rk. (Drechsel) 649.
Gummi, arabischer, Geschichte (Béchamp, A.) 573. — tierischer, Vork. im normalen Blute (Freund) 748.
— sachen, schädliche Bestandteile (Bulowsky, A.) 802.

Hämatit, zufällige Bildg. (Doss) 666.
Hämatokrit (Gärtner) 772.
Hämatologische Unterss. (Lilienfeld) 82.
Hämatoporphyrin (Zoja) 748. — im Harn (Hammersten, O.) 798. — Spektrum (Kratter) 998.
Hämocyanin (Fredericq) 334. — respiratorischer Wert (Cuénot, L.) 483.
Hämagallol 585.
Hämoglobin, Widerstandsfähigkeit beim Fasten (Gallerani, G.) 836.
Hämol 585.
Hafer, Proteïde oder Albuminoide (Osborne, Th. B.) 49.
Halogenwasserstoffsäuren, Gasdichte bei niederer Temperatur (Biltz) 822.
Handelspeptone, Analyse (Stutzer) 995.
Harn, Ausscheidung d. Stickstoffs (Gumlich) 93. 587. — Best. d. Acetons 675; d. Chloride (Freund u. Töpfer) 757; d. Harns. (Hopkins) 269; (Deroide, E.) 270; d. Harnstoffs (Squibb) 270; d. Huminsubstanz (Salkowski) 853; d. N. (Arnold und Wedemeyer) 757; der Phosphate (Freund) 807; d. Phosphors. (Guérin u. Thorion) 629. — bei d. Bright'schen Krankheit, Umwandlung d. Eiweißes in Propeptone (Gérard, E.) 658. — diabetischer, Vork. v. Glykosurins. (Geyger) 658. — Einfl. auf d. Fäulnis d. Exkremente (Jentys) 824. — maßanalytische Best. d. Phenole (Kossler u. Penny) 809. — Nachw. v. Eiweiß u. Gallenfarbstoff (Rosenbach) 557; d. Kohlehydrate (Salkowski) 852; d. Zuckers (Hoppe-Seyler) 427; u. Best. d. Zuckers (Laves) 557. — Einfl. d. Diurese (Rädel) 336. — reduzierende Substanzen (Johnson, G. S.) 536. — Sedimentieren (Gärtner) 772. — Toxicität (Semmola) 52. — Zustand der Phosphors. (Carles) 88. — Verhalten d. Schwefels. und der Ätherschwefelss. bei Diarrhöen (Bartoschewitsch, S. T.) 485.
— säure, Ausscheidung beim Menschen (Formanek) 367. — Best. (Geelmuyden, H. Ch.) 61; im Harne (Hopkins) 269. — maßanalytische Best. im Harne (Deroide, E.) 270.
— steine, experimentelle Erzeugung (Ebstein u. Nicolaier) 255.
— stickstoff, Best. (Arnold u. Wedemeyer) 757.
— stoff, Best. im Harn (Squibb) 270; nach Mörner u. Sjöqvist (Bödtker, E.) 809. — Kondensation mit Diketonen (Evans) 866.
Harze, Behandlung (Smith) 431*. — v. Ficus rubiginosa u. macrophylla (Rennie, E. H. u. Goyder, G.) 1020. — genetische Beziehungen (Heckel und Schlagdenhauffen) 429.
Harz-leimung, Nachw. im Papier (Herzberg) 275.
— öl, Nachw. im Terpentinöl (Zune, A. J.) 1051.

Haselnufsöl (Filsinger) 104.
Hauerit (Scacchi, E.) 379.
Hautbekleidungstoffe, Durchlässigkeit für Wärme (Hartmann, J.) 369.
Hauyn (Rammelsberg) 592. — in d. Bimssteinsanden v. Marburg (Brauns, R.) 844.
Haxamethylen (Markownikoff 521.
Hefe, Verwilderung (Holderer) 241. — hydrolytische Wrkg. (O'Sullivan, J.) 222. 581. — Reinzucht (Bau) 764. — Selbstgärung (Löw, O.; Will, H.) 1074.
Hefen-gummi (Hessenland, F.) 572.
— reinzucht, Bedeutung für die Obstweinbereitung (Nathan) 618.
Heintzit (Lüdecke) 259.
Heifsfiltrieren (Paul, Th.) 386.
Heizwert, kalorimetrische Best. (Otto, P.) 890.
Helianthin als Indikator (Allen) 990.
Hepta-chlorresorcin (Zincke) 404.
— methylen (Markownikoff) 521.
— naphtylen (Markownikoff) 212.
Herderit von Hebron (Wells und Penfield) 495.
Hessit v. d. Refugiogrube (Genth) 668.
Heulanditgruppe (Rinne) 299.
Hexa-chlordiketohexen (Zincke u. Fuchs) 740.
— decylacetylen (Krafft u. Reuter) 397.
— hydro-mesitylen (Markownikoff) 211.
— — phenyllutidindicarbonsäure (Kirchner) 786.
— — propylbenzol (Markownikoff) 211.
— — pyridincarbonsäure (Zucco) 617.
— — toluol (Markownikoff) 211.
— — xylol (Markownikoff) 211.
— jodbenzol, Entdeckung (Shaw) 737.
— methylenamin (Hartung, L.) 397.
— oxyaurin (Caro) 745.
Hexylalkohol,sekundärer, aus Mannit (Combes u. Le Bel) 451.
Hexylene im Bogheadteer (Brochet) 679.
Hintseït (Lüdecke) 259.
Hippursäure (Schmelcher) 645.
Histon (Lilienfeld) 88.
Hochmoorböden (Wiklund, C. L.; Hess, W.) 294.
Hochmoore (Gundlach, G.) 1076.
Hochofenschlacken (Toldt, F.) 137.
Holarrhena antidysenterica (Hartwich) 838.
Holz, fossiles fluorhaltiges (Phipson, T. L.) 850. — trockene Dest. (Chorley u. Ramsay) 239. — wasserechte Mattierung (Jordan) 1087*.
— essig, Technologie (Arends) 678.
— gummi (Schulze u. Tollens) 278. 458.
Homo-brenzkatechin (Cousin, H.) 462.
— cocamin (Hesse) 616.
— cocasäure (Hesse) 616.
— cococamin (Hesse) 616.
— isococasäure (Hesse) 616.
— methylenblau (Bernthsen) 969.
— piperidinsäure (Aschan) 577.
Honig (Morpurgo, G.) 516. 614. — Analyse nach Hänle's Methode (Sendele, A.) 428.
Hopfen, Extraktion (Strafsmann u. Levy) 605. — d. Jahrganges 1891 (Levy, M.) 235.
— harze, Einfl. auf d. Biergärung (Hayduck, M.) 236.
Horn, Analyse (Norton u. Smith) 181.
Hübnerit (Genth) 667.
Hühnercholera (Petri u. Maassen) 535. — Epizootie (Schönwerth, A.) 659.
Humin-säure, Fixierung v. Ammoniaksalzen u. Phosphaten (Berthelot u. André) 880.
— substanz, Best. im Harn (Salkowski) 853.
Hyänanchin (Engelhardt, A. B.) 364.
Hyalo-melan (Thugutt) 886.
— phan (v. Sandberger, F.) 1037.
Hydracetylaceton (Claisen, L.) 1068.
Hydrastin (Freund) 787.
Hydrastinin (Freund) 787. — Wirkung (Faber) 365.
— säure (Freund) 787.
Hydrastonsäure-oximanhydrid (Freund) 790.
— phenylhydrazonanhydrid (Freund) 790.
Hydrastsäure (Freund) 787.
— methylimid (Freund) 787.
Hydrazetin „Riedel" 585.
Hydrazin, Bildungswärme (Berthelot und Matignon) 924. — Thermochemie (Thomsen) 148. — Wrkg. auf Organismen (du Bois-Reymond u. Thilo) 659.
— amidoditolyldisulfosäure (Helle) 479.
Hydrazine, aromatische (Michaelis u. Ruhl) 359. — Einw. d. Chloride v. P, As, B u. Si (Michaelis u. Oster) 360.
Hydrazodicarbonamid (Thiele) 518.
Hydrazone, isomere (Hantzsch) 410. — Oxydation (Minunni) 909.
Hydrazonketopyrazoloncarbonsäureester (Anschütz u. Parlato) 157.
Hydrazotoluoldisulfonamid (Helle) 479.
Hydrindonderivate, Bildg. aus kernsubstituierten Halogenhydrazimmtsäuren (Miersch, W.) 326.
Hydro-benzoësäuren (Aschan, O.) 649.
— berberin (Schmidt; Link) 112.
— calcit v. Wolmsdorf (Kosmann, B.) 844.
— chelindionsäure (Fock) 351.
— chinon, Derivv. (Ciamician u. Silber) 707. — Einw. v. Schwefels. (Stebbins jun., J. H.) 40. — Natriumverbb. (De Forcrand) 147.
— furfuryllutidindicarbonsäureester (Heiber) 418.
— graphische Verhältnisse d. bayrischen Waldes (Metzger, C.) 849; d. fränkischen Keuperformation (Lechler, M.) 848.
— hydrastinin (Freund) 789.
— kaffeesäure in Rübenblättern (v. Lippmann, E.) 1069.
— zimmtsynaldoxim (Dollfus) 324.
Hydroxy-aldehyde, Einw. v. Acetylchlorid (Bradley u. Dains) 462.

Hydroxy-brenzweinsäure (Michael u. Tissot) 865.
— carbonverbindungen, Einw. v. Nitriden (Vidal, R.) 397.
— methyläthylbernsteinsäure (Michael u. Tissot) 865.
Hydroxylamin (De Bruyn, C. A. L.) 209.
— Alkylderivv. (Behrend u. König) 458. Thermochemie (Thomsen) 148.
Hygiene, Fortschritte (Landauer, J.) 230.
Hygrin (Hesse) 617.
Hyoscin (Ladenburg, A.) 418; (Hesse) 528; (Brissonnet) 577; (Schmidt) 721.
Hyoscyamin (Hesse) 528.
Hyoscyamussamen, Interferenzerscheinungen (Van Wisselingh, C.) 1076.
Hypermanganate, Einw. v. S (Senderens) 455.
Hypermolybdänsäure (Péchard, E.) 206.
Hypnal 585.
Hypnonum 585.
Hypnotische Wirkung, Beziehungen zur chem. Konst. (Schneegans u. v. Mering) 367.
Hypo-chloride, Best. d. Alkalinität (Blattner, N G.) 182.
— santonin (Grassi-Cristaldi) 871.
— sulfonsäuren (Purgotti, A.) 316.
— xanthin, neue Rk. (Drechsel) 649.
Hyrdrocumaron (Alexander) 363.

Idrialit (Janda) 840.
Ilvait (Hoffmann) 752.
Imidazole (Marckwald) 471.
Imidazolylmethylsulfid (Marckwald) 472.
Imidazolon (Marckwald) 472.
Imide, substituierte (Haller) 170.
Immunität gegen Milzbrand (Lazarus, H. und Weyl, Th.) 1081. — Übertragung durch Milch (Brieger u. Ehrlich) 52.
Indazol, Derivate (Witt, O. N., Nölting, E. u. Grandmougin, E.) 1071.
Indigo-karmin, künstliche (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 919*.
— tetrasulfosäure (Juillard) 615.
— tin, Best. (Müller, O.) 309.
— trisulfosäure (Juillard) 615.
Indol, Verh. zum Raoult'schen Gesetz (Ferratini u. Garelli) 524.
— carbonsäure (Angeli) 716. — Affinitätskonstante (Angeli) 714.
Indole, substituierte (Bischler, A.) 713.
Indulin-bildung (Fischer u. Hepp) 784.
— schmelze, Zwischenprodd. (Dahl & Co.) 856*.
Inée (Hartwich) 837.
Influenza, Erreger (Pfeiffer u. Beck) 331.
Infusorienerden v. d. nordamerikanischen Küste d. stillen Oceans (Edwards, A. M.) 754.
Ingluvin 585.
Innenrückflufskühler (Donath) 242.
Insel älteren Gebirges im Elbthale nördlich v. Tetschen (Hibsch, J. E.) 124.
— Südgeorgien (Thurach, H.) 382.
Intrusivgesteine v. Maryland (Williams, G. H.) 381.
Inversionsprozefs, Clerget's (Ross, B. B.) 854.
Invertebraten, Nervengewebe (Griffiths, A. B.) 1022.
Invertzucker, Best. (Striegler) 309; nach Fehling-Soxhlet (Borntträger, A.) 272; mittels Fehling'scher Lsg. (Baumann) 997.
Ionen, Farbe (Ostwald, W.) 23.
Iridium, elektrolytische Trennung v. Pt u. Pd (Smith, E. F.) 1049.
Isomorphismus einiger organ. Substanzen (Muthmann) 643.
Isapiol, Derivate (Bartolotti) 574.
Isarabinsäure, sogenannte (Conrad, M.) 647.
Iso-anemonin (Beckurts) 51.
— anemonsäure (Beckurts) 51.
— arabinsäure (Scheibler u. Mittelmeier) 317.
— buttersäuretoluid (Tigerstedt) 902.
— butyl-alkohol (Brochet) 287.
— — amine, Chlorderivate (Berg, A.) 163.
— — benzyltolylharnstoff (Hammerich) 169.
— — chlorid, Chlorierung (Meyer und Müller) 612.
— — isobutylidenamin (Berg) 458.
— butylen, Synthese (Kondakoff) 570.
— camphole (Haller, A.) 1072.
— cocaïn (Hesse) 617.
— cocamin (Hesse) 616.
— cocasäure (Hesse) 616.
— chinolin (Claus) 113.
— fenchonoxim (Wallach) 175.
— lapachon (Hooker) 219.
— nikotinsäure (Angeli) 715.
— nipecotinsäure (Ladenburg u. Karan) 747.
— pren, freiwillige Umwandlung in Kautschuk (Tilden) 115.
— propyl-alkohol im Fuselöl (Schüpphaus) 206.
— — amidobenzylalkohol (Paal u. Landenheimer) 899.
— — benzol, Einw. v. ACl_3 (Heise und Töhl) 404.
— — benzylidenamidobenzylalkohol (Paal u. Laudenheimer) 899.
— — bromid, Bromierung (Meyer und Müller) 611.
— — chlorid, Chlorierung (Meyer und Müller) 612.
— propylenamidophenol (Hägele) 779.
— saccharin, Multirotation (Schnelle und Tollens) 514.
— safrol (Angeli) 324. — Einw. kaustischer Alkalien auf die Dioxymethylengruppe (Ciamician u. Silber) 708.
— — dioximhyperoxyd (Angeli) 325.
— santantonon (Grassi-Cristaldi) 530.
— santononsäure (Grassi-Christaldi) 531.

Iso-thermenflächen (Blümcke, A.) 388.
— valerylidentoluidin (Friedländer, J.) 408.
— vanillin, Darst. (Bertram) 767*.
Isomere mit einfacher Kohlenstoffbindung, Umwandlung (Prud'homme, M.) 28.
Isomerie, eigentümlicher Fall (Schiff, R.) 68. — in der Reihe mit C_6 (Griner) 286.
Isomorphismus (Retgers, J. W.) 257. 258.

Jalapin (Poleck) 786.
Jalapinolsäure (Poleck) 786.
Jod, Best. d. Wassergehaltes (Meineke, C.) 443. — Dampfdichte (Thiele, E.) 30. — Extraktion aus natürl. Wässern (Campani, R.) 861. — reines, Bereitung (Meineke, C.) 502. — Sublimieren (Hertkorn) 195. — Trennung u. Best. (Friedheim u. Meyer) 545. — qualitative Prüfung, auf Cyan (Meineke) 1003. — Wasseranziehung (Meineke, C.) 443.
— acetakrylsäureoxim (Angeli u. Chiossi) 353.
— additionsmethode, Hübl'sche (Fahrion, W.) 190. 811; (Holde, D.) 636.
— cyan, maßanalytische Best. (Meineke) 1003.
— phenylacetylen (Peratoner) 789.
— trichlorid (Tschirch, A.) 149; (Tavel u. Tschirch) 656.
— wasserstoffsäure, Gasdichte (Bilts) 822.
Jodometrie (Salzer, Th.) 756.
Jodolum 585.
Jodophenin „Riedel" 585.
Jodopyrin 585.
Jodosobenzoësäure (Meyer u. Wachter) 740.
Josephinit (Melville, W. H.) 669.
Julolidin (Pinkus) 712.

Kadmium, Atomgewicht (Lorimer u. Smith) 284; (Morse u. Jones) 448. — Krystalle (Williams, G. H.) 449.
— goldlegierung (Heycock, C. T. u. Neville, F. H.) 1063.
— hydrosilikat (Rousseau u. Tite) 106.
— legierungen, Erniedrigung des E. (Heycock, C. T. u. Neville, F. H.) 1061.
— oxyd, Verflüchtigung (Morse u. White jun.) 449.
— sulfit, Darst. (Denigès) 569.
Käse, Camenbert (Krüger) 1031. — Emmenthaler, Reifungsprozeß (v. Freudenreich) 228. — englischer (Griffiths, A. B.) 103. — überreifer (Maggiora, A.) 230.
Kaffee-bohne, Kohlehydrate (Ewell, E. E.) 1019.
— destillat (Heerlein) 95.
— surrogat aus d. Samen d. blauen Lupine (Gundriser) 804.
— surrogate, Unters. (Lange, G.) 728.
Kafferngift (Hartwich) 837.
Kakao, Unters. Stutzer, A.) 676.
— bohne, Bestandteile (Hilger) 787.
Kali-borat (Lüdecke) 259.
— salzlager im Fürstentum Schwarzburg-Sondershausen 594.
— sodalithe (Thugutt) 884.
Kalium, eisenheptanitrososulfosaures (Marchlewski und Sachs) 862. — Trihalogenverbb. (Wells, Wheeler u. Penfield) 446.
— bleijodid (Schreinemakers, F. A. H.) 1064.
— dichromat, Einw. v. Salpeters. (Schmidt) 892.
— ditartrat als Urmaß (Parsons, Ch. L.) 897.
— dithiocarbonat (Tommasoli u. Vicini) 836.
— hydroxyd, Darst. (Eichstädt) 854*.
— permanganat, Haltbarkeit titrierter Lsgg. (Grützner, R.) 538.
— tetroxalat (Parsons, Ch. L.) 896. — als Urmaß für Acidimetrie u. Alkalimetrie (Hinman, B. C.) 851.
— tribaloide (Wells, Wheeler u. Penfield) 151.
Kalk, Best. (Schjerning) 425; in Thomasphosphaten (Holleman) 939. — neogener, bituminöser (Koch, A.) 1036. — oxalsaures, Löslichkeit in d. Pflanze (Wehmer) 332.
— milch zur Desinfektion (Pfuhl) 803. 1027.
— seife (Vivien) 596.
— spat, Einw. v. trockenem Chlorwasserstoffgas (Hughes und Wilson) 258. — Krystallformen (Sansoni, J.) 663. — v. Nieder-Rabenstein (Beckenkamp) 663.
— krystalle v. Stoierdorf, Korrosionserscheinungen (Höfer) 933.
Kalke, schwarze, der Pyrennäen (Jannettaz, E.) 845.
Kalorimeter (Mahler u. Hempel) 889.
Kalorimetrische Unterss. (Stohmann, F.) 28. 819.
Kamala, Asche (Flückiger, F. A.) 118.
Kammfett (Filsinger) 104.
Kaolinbildung (Thugutt) 885.
Kapillarität bei Salzlösungen (Fischer, E. u. Schmidmer, E.) 1060.
Kapillarröhren, Durchgang gelöster Substanzen (Chabrié) 348.
Karbolsäure, siehe: Carbolsäure.
Kartoffel, Best. d. Stärkemehls (Baudry) 639.
— anbauversuche (Breustedt) 888°.
— krankheit (Petermann, A.) 123.
— kulturstation, deutsche, Anbauverss. (v. Eckenbrecher, C.) 888°.
— sorten, Anbauverss. (Heine, F.) 920°.
— versuche (Pitsch) 888°.
Kastanienrinde, Gerbstoff (Trimble) 72.
Kautschuk (Tilden) 115. — mineralisches (Raves) 684. — Vulkanisation (Fawsitt, Ch. A.) 143.
— waren, Unters. (Henriques) 999. — Wertbest. (Heinzerling) 762.
Keimung der Samen, Einw. d. elektrischen Stromes (Leicester, J.) 1021.
Kendlmühl-Filz (Gundlach, G.) 1076.

Ketochinazoline, Synthese (Busch) 720.
Ketone, aromatische, metallorgan. Verbb. (Louise u. Perrier) 168. — pharmakologische Unterss. (Albanese u. Barabini) 119; (Paschkis u. Obermayer) 366. — Rk. mit aromatischen Nitroverbb. (von Bittó, B.) 60.
Ketoxime, isomere, Struktur (Minunni) 906.
Ketoximsäuren, Konfiguration (Dollfus) 824.
Kieselsäure, Flüchtigkeit (Cramer, E.) 504. — in den Pflanzen (Berthelot u. André) 748.
— äther, Einw. von $AlCl_3$ (Stokes, H. N.) 1017.
Kilauea im April 1892 (Bishop, S. E.) 671.
Kirschgummi, neues organisiertes Ferment (Garros) 573.
Kirschlorbeerwasser, Best. d. Blaus. (Gregor) 630.
Klebstoff, wasserbeständiger (Saxl u. Oberländer) 952*.
Kleidungsstoffe (Rubner) 726.
Kleie, Prodd. d. trockenen Dest. (Laycock u. Klingemann) 356.
Kleyböden, steife, Bekalkung (Holleman, A. F.) 879.
Kloakengasvergiftungen (Lehmann) 99.
Knoblauchöl (Semmler) 833.
Knochen, Fluorgehalt (Gabriel, S.) 1045. — fossile (Carnot, A.) 495. — Unters. auf Fluor (Carnot) 87.
Kobalt (Lachaud u. Lepierre) 568. — Atomgewicht (Remmler) 892. — mafsanalytische Best. (Karslake, W. J.) 852. — qualitativer Nachw. (Hambly) 186. — Trennung vom Kupfer (Herrenschmidt) 768*.
— chlorür (Remmler) 892.
— fluorid (Poulenc) 205.
— glanz, Zwillinge (Laspeyres) 665.
— hydroxyd (Remmler) 892.
— kaliumfluorid (Poulenc) 568.
— oxyduloxyd (Remmler) 892.
— verbindungen (Lepierre und Lachaud) 394.
Kobaltikaliumnitrit (Remmler) 892.
Kobaltin (Thaddeef) 375.
Koeffizient, kritischer (Guye, Ph. A.) 347.
Kognak, Beurteilung (Fischer, B.) 1034. — Siehe: Cognak.
Kohle, harzähnliche Bestandteile (Smith u. Chorley) 605. — mikroskopischer Nachw. (Wiesner, J.) 305. — im nordöstlichen Ohio, Vork. eines Quarzgerölles (Orten, E.) 376. — Wertbest. (Bunte, H.) 606.
— hydrate der Kaffeebohne (Ewell, E. E.) 1019. — Nachw. im Harn (Salkowski) 852.
Kohlen, Best. des S (Hempel) 543. — Selbstentzündung (Lewes) 765.
— gas, Prüfung der Leuchtkraft (Davis) 682. — Einw. des Indunktionsfunkens (Lang) 1013. — Siehe: Leuchtgas.
Kohlen-hydratfermente, Geschichte (van Laer) 814.
— lager im Donezkibassin (Syrkin, N.) 936.
— oxyd, Absorption durch das Blut (Gréhant) 873. — Einw. auf Eisen (Guntz) 34. — Nachw. (Habermann) 197.
— — vergiftung u. Erstickung (Geppert, J.) 868.
— schwamm, Abfiltrierung (Barba, W. P.) 58.
— säure, Ausströmungen in Südpersien (Winklehner, H.) 750. — Best. (Greiner u. Friedrich) 131; Best. in d. Luft (Gill) 939; Best. in d. süfsen Gewässern (Soltsien, P.) 185. — Darstellung aus Kalkstein (Rylands) 983*. — Einw. des S (Senderens) 454. — Nachw. (Fiumi) 22. — übersättigte Legg. (Pratesi, L.) 504. — Wiedergewinnung aus Kalköfen (Walker) 983*.
— — gehalt d. Luft (Petermann u. Graftian) 201.
— staubexplosionen (Thorpe, T. E.) 29.
— — Verhütung (Georgi, M.) 136.
— stoff, Best. im Eisen auf gasvolumetrischem Wege (Reinhardt) 549. — Best. im Stahl (Tropenas u. Wells) 766*; nach Wiborgh (Rubricius, H.) 185. — Substitutionen (Matignon, C.) 65.
— — atom, zweiwertiges (Nef, J. U.) 475.
— — gehalt der organ. Substanzen, Best. (Okada, K.) 306.
— — jodür (Moissan, H.) 392.
— wasserstoff $C_{18}H_{12}$ (Kipping, F. S.) 173.
— wasserstoffe, aromatische, Einw. v. Aluminiumchlorid (Heise und Pöhl) 404. — mit ringförmigem Kerne, Einw. v. Brom (Markownikoff) 734. — ungesättigte, Kondensationen mit Phenolen (Königs u. Mai) 707.
— — flammen, Leuchten (Lewes) 497.
— — verbindungen, unverseifbare, Best. in fetten Ölen, Schmalz u. Wachs (Stöder) 560.
Kolarot (Hilger) 787.
Kolophonium, Nachw. im Dammarharz (Hirschsohn) 949.
Kolorimeter (Krüss) 689.
Kombé (Hartwich) 887.
Kondensationshöfe (Lehmann) 346.
Kontaktmetamorphose bei New-Galloway (Gardiner, M.) 934.
Kopal, Entrinden (Stantien und Becker) 1088*.
— harze, Analyse (Kressel, E.) 636.
Koralleneerz (Janda) 840.
Kork-lamelle (Van Wisselingh) 516.
— säure, Elektrolyse (Brown und Walker) 511.
Korund, Umwandlung (Thugutt) 885.
Kreiselzentrifuge (Gärtner, G.) 769.
Kreolin (Kronacher) 118.

Kreosot (Brandes) 887. — Ersatz (Delahousse) 1035.
Kresol, Phtalsäureäther (Meyer) 71.
— präparate des Handels (Kronacher) 118.
— lsgg., wss. (Hammer) 77.
Kresole (Buttersack) 580. — desinfizierende Wrkg. (Hammer, H.) 77.
Kresoxy-amylamin (Blank) 898.
— propylmalonsäure (Blank) 898.
Krokydolith (Lane, Keller und Sharpless) 663.
Kryoskopische Unterss. in der Benzolreihe (Hausser) 460.
Kryoskopisches Verh. schwacher Lsgg. (Pickering, S. U.) 24. 348.
Krystallberechnung, graphische (Goldschmidt, V.) 1088*.
Krystalle, optisch drehende, Struktur (Sohnke) 1016*. — Symmetrie (Beckenkamp) 663. — optische Anomalien (Karnojitzky) 1088*. — symmetrische und harmonische Beziehungen (Nickel) 1088*.
Krystallform, Beziehungen zur chem. Zus. (Fock, A.) 491.
Krystallographie, geometrische (Nickel) 1016*.
Krystallographische Resultate (v. Fedorow, E.) 1056*.
Krystallographisch-chem. Unterss. (Fock) 351. — in d. Reihe d. Glykokollderivv. (Schmelcher) 645.
Krystallographische Unterss. (Miers und Pope) 350. — an organ. Verbb. (Tornquist) 644.
Krystall-struktur, Theorien (Sohncke, L.) 491.
— zeichnen (Goldschmidt) 1016*.
Kühlvorrichtung (Farnsteiner) 487.
Kuhcolostrum (Krüger) 1023.
Kuhmilch, Proteïde (Leeds, A. R.) 89.
Kunst-butter, Reaktion (Woltering, P.) 188.
— dünger, Ausnützung durch Zuckerrüben (v. Proskowetz jun., E.) 856*.
Kupfer, Atomgewicht (Richards, Th. W.) 108. — Best. in Erzen u. Hüttenprodd. (Browne) 186. — Cementation (Pelatan) 343*. — Dehnbarkeit, Festigkeit u. elektrische Leitungsfähigkeit (Hampe, W.) 36. — elektrolytische, Best. (Drossbach, G. B.) 186. — Extraktion aus Erzen (Nicholls, James, u. Cap-Kupfercompagnie Limited) 278*. — Entfernung aus zuckerhaltigen Lsgg. (Julius, E.) 558. — Gewinnung (French und Stewart) 687*. — neues Doppelsalz (Meyerhoffer) 828.
— fluoroxyhypomolybdat (Mauro) 38.
— fluoroxymolybdat (Mauro) 38.
— fluorür, Nichtexistenz (Mauro) 569.
— glanz, Krystalle aus dem Turjin'schen Cu-Bergwerk (Jeremejew, P.) 1036.
— kies (Collins) 593. — von der Grube Heinrichssegen (Laspeyres und Busz) 664.
— lithiumchlorid (Meyerhoffer) 823.
— oxydhydrat, Entwässerung (Spring und Lucion) 895.
— salze, Absorptionsspektra (Ewan, Th.) 346.
— sulfat als Urmafs für titrierte Lsgg. (Hart, E.) 850. — Verwitterung (Baubigny und Péchard) 395.
— sulfate, basische Bildungsweise (Marchlewski u. Sachs) 448.
— sulfite (Newbury, S. B.) 37.
Kuromojiöl (Kwasnick) 116.
Kyanphenin (Fock) 351.

Labferment, Isolierung aus Bakterienkulturen (Conn, H. W.) 723.
Laboratoriumsapparate (Gooch) 695.
Lackmus als Indikator (Allen) 989.
Lämmer, Fütterungsverss. (Goessmann, C. A.) 920*.
Lävulinsäure, Einw. von Jod (Angeli und Chiossi) 353.
Lävulose (v. Lippmann, E.) 1068. — Best. (Wiechmann) 309; in Gemengen (Wichmann) 135.
Laktobutyrometer (Graffenberger) 760.
Laktokrit (Neumann) 760; (Hittcher) 429.
— säure (Neumann) 760.
Laktone, relative Geschwindigkeit d. Bildung (Hjelt, E.) 1068. — Umlagerung mit Oxyss. (Henry) 452.
Laktose, Best. (Denigès) 559.
Landwirtschaft, Studium an d. Universität Halle (Kühn, J.) 628.
Lanolin, Nachw. (Santi) 947.
Lanuginsäure, Darst. (Möhlau, R.) 312*.
Lapachon (Hooker) 219.
Lapachosäure, Konst. (Hooker) 219. 719.
Lasurstein (Rammelsberg) 592.
Laubblatt, Assimilationsthätigkeit (Vöchting, H.) 81.
Laudanin (Goldschmidt, G.) 831.
Lavendelöl (Bertram u. Walbaum) 220.
Leadhillit v. Sardinien (Artini E.) 378.
Leben, rückständiges (Gautier und Landi) 85. — in d. Geweben (Gautier u. Landi) 247. 484.
Leber, Eisengehalt (Bunge) 487.
— Zuckerbildung (Seegen) 84.
Legierung von Au u. Cd (Heycock, C. T. u. Neville, F. H.) 1063.
Legierungen zum Anstrich auf Eisen (Day) 983*. — Erniedrigung des E. (Heycock, C. T. u. Neville, F. H.) 1061. — mikroskopische Analyse (Guillemin, G.) 450. — neue oder verbesserte (Pearson und Pratt) 686*; (Alzugaray, J. P.; Mond, L.) 687*.
Leguminosen, Gasaustausch der Wurzelknöllchen (Frank) 621.
— bakterien, Verbreitungsfähigkeit im Bo-

den (Nobbe, Schmidt, Hiltner u. Hotter) 796.
Leindotterkuchen (van Pesch, F. J.) 881.
Leinkuchen, Fabrikation u. Beschaffenheit (Haselhoff; van Pesch, F. J.) 881.
Leitfähigkeit einer Lsg. durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters (Holland, R. J.) 819. — wässerig-alkoholischer Lsgg. organ. Säuren (Magnanini, G.) 562.
Leitungsvermögen, elektrisches, einer Lsg. (Arrhenius, S.) 27.
Lepidolith v. Tanagama (Genth) 988.
Leuchtgas, Best. des N (New) 184. — Bildung v. Schwefels. (Přiwoznik, E.) 680. Darst. aus russischem Petroleum (Lewes) 680. — Naphtalin- u. Benzolgehalt (Bunte, 1004. — Prüfung d. Leuchtkraft (Davis) 682. — Stickstoffgehalt (Davis) 342. — Vork. von Eisencarbonyl (Guntz) 54. — Siehe: Kohlengas, Steinkohlengas etc.
— fabrikation in St. Petersburg, Rückgang Jawein) 1016°.
Leuchtöle, hochtestige, Prüfung (Kissling, R.) 640.
Leucin in Keimlingen (Schulze) 798.
Leucit (Rammelsberg) 591. — künstl. Darst. (Duboin, A.) 258.
— Nephelingruppe (Rammelsberg) 591.
— gestein, paläozoisches (v. Chroustschoff, K.) 263.
Leukocyten (Lilienfeld) 83.
Leukomain, neues (Griffiths, A. B.) 419; (Gautier u. Landi) 248.
Leukonucleïn (Lilienfeld) 83.
Licht, Einfl. auf die Assimilation (de Lamarlière) 621. — farbiges, Einw. auf d. Entwicklung d. Tiere (Yung) 979.
Lichtbogen, elektrischer, Verwendung für quantitative Analyse (Stillwell u. Austen) 179.
Lievrit (Hoffmann) 752.
Lignit (Kyle) 937.
Lignocellulose, Reaktion (Cross u. Bevan) 401.
Limonen (Wallach) 414.
Lipanin 585.
Liquor Aluminii acetici, Darst. (Athenstedt u. Redeker) 255; (Rockosch) 256.
Lithionnephelin (Thugutt) 884.
Lithium-doppelchloride (Chassevant, A.) 393.
— kupferchlorid (Meyerhoffer) 823.
Löllingit (Genth) 986.
Lösung, anormale (Parmentier) 25. — feste (Schneider, E. A.) 819. — Temperaturänderungen (Fiumi) 22.
Lösungen von begrenzter Mischbarkeit (Pfeiffer, H.) 25. — Dampfdrucke (Ewan und Ormandy) 957. — gesättigte (Parmentier) 25. — schwache, kryoskopisches Verh. (Pickering, S. U.) 696. — Theorie (van't Hoff, J. H.) 24; (Horstmann, A.) 729. — wässerige, Temperatur d. Dichtigkeitsmaximums (de Coppet) 956.
Lösungsgeschwindigkeit, Best. (Carbonelli, C. E.) 439.
Losophan (Goldmann) 836.
Luft, atmosphärische, Best. der CO_2 (Gill) 939; Beschaffenheit und Wechsel in Krankenzimmern (Dörnberger, E.) 99. — Brennen im Leuchtgas (Habermann) 195. — Verunreinigung in bewohnten Räumen (Budde, V.) 727. — in Zimmern, Verunreinigung N_2O_3 (v. Bibra, A.) 802.
Luftdruckerniedrigung (Nothwang) 281.
Lungen, Wrkg. des Sauerstoffes auf die Kohlensäureausscheidung (Zuntz, N.) 91. 92; (Werigo, B.) 92.
Lupinenkaffee (Gundriser) 804.
Lutidin, Einw. v. Benzaldehyd (Schuster) 417.
Lymphe, diastatisches Ferment (Röhmann, F.) 82.
Lymphserum, diastatische Wrkg. (Bial) 82.
Lysin (Drechsel u. Krüger) 720.
Lysol 585; (Schärges) 1033.

Magen, Erkrankung, Beziehung zu den Chlorausscheidungen (Katz) 1080. — Funktionen (Flaum, M.) 537. — Sekretionsvermögen (Geigel u. Abend) 801.
— inhalt, Best. d. HCl (Langermann) 182; (Geigel u. Abend) 801; (Kossler) 806. — Unters. (Biernacki, E.) 62. — Vork. v. Ammoniak (Rosenheim, Th.) 749.
— saft, Acidität (Geigel und Blass) 51. — chem. Unters. (Sansoni) 875.
— verdauung, siehe: Verdauung.
Magermilchbrot (Müller, A.) 1030.
Magnesia, Best. (Schjerning) 425.
Magnesit (Bleichsteiner, F.) 491.
Magnesium, Verwendung (Schuster, J. F.) 598.
— chlorid, Trennung von d. Chloriden v. Na u. K (Riggs, R. B.) 553.
— phosphat (Stoklasa, J.) 33.
— salze, physiol. Funktionen im Pflanzenorganismus (Loew) 248.
Magnet-eisen (Thiel) 840.
— kies (Thiel) 840.
Maischprozefs, Verlauf (Schifferer) 1011.
Maisgattungen, ungarische (Szilágyi, J.) 234.
Maisöl (Smith, J. C.) 317.
Malonsäure, Elektrolyse (Brown u. Walker) 511.
Maltodextrin (Schiffer) 825. — Vergärung (Reinke) 236.
Maltosen, Vergärung (Reinke) 236.
Malz, Best. d. Extraktgehaltes (Hamburger, M.) 310. — Karamelisierung (Prior, E.) 142. — Trennung und Best. d. Säuren (Prior) 943. — Wassergehalt (Senff, Th.) 237.

Malzauszüge, Best. d. Farbentiefe (Lintner) 236.
Mandelsäure (Michael und Jeanprêtre) 72. — amid (Pulvermacher, G.) 361.
Mandelsteine, spilitische (Milch, L.) 1039.
Mangan, Best. im Eisen (v. Reis) 940; im Spiegeleisen und Ferromangan (Bastin) 632. — Chemie (Schjerning, H.) 85. — Eigenschaften (Guntz) 35. — Legierungen mit Eisen (Hogg.) 734.
— nephelinhydrat (Thugutt) 884.
— sodalith (Thugutt) 884.
— sulfit, Darst. (Denigès) 569.
Manganate, Einw. v. S (Senderens) 455.
Manganitkrystalle v. Harzgerode (Rutky, F.) 593.
Mannit, spez. Wärme (Louguinine) 571. — Zers. (Frankland u. Lumsden) 76.
Manokryometer (de Visser) 953.
Margarine (Wallenstein, F.) 189. — Nachw. in d. Butter (Pezzi) 675.
Marktmilch, Würzburger (Schulz, L.) 231.
Maßanalyse mit As_2O_3 (Namias) 627.
Masrit (Richmond u. Off) 124.
Masrium (Richmond u. Off) 124.
Materialien, schwer schmelzbare (Alzugaray, J. B.) 278*.
Mattierung, wasserechte v. Holz (Jordan) 1087*.
Mekoninmethylpbenylketon (v. Hemmelmayr, F.) 830.
Melassebildende Bestandteile bei d. Rohrzuckerfabrikation (Geerligs) 763.
Melasseentzuckerung, Strontianrückstände (Reinhardt) 812.
Melilith führendes Gestein (Adams) 753. — künstliche Bildung im Portlandcementofen (Bodländer, G.) 1036. — optischer Charakter (Becke, F.) 844.
Membranen, Permeabilität (Tammann) 700.
Menthen (Sieker u. Kremers) 479.
— nitrosochlorid (Sieker u. Kremers) 479.
Menthol, amerikanisches (Long, J. H.) 525.
Merkaptursäuren, Oxydationsprodd. (König) 159.
Merkuriphenylamin (Pesci) 213.
Mesitonsäure (Weidel u. Hoppe) 574.
Mesityl-acetamid (Landau) 898.
— benzamid (Landau) 898.
— phtalaminsäure (Landau) 898.
— phtalimid (Landau) 898.
— säure (Weidel u. Hoppe) 574.
— thioharnstoff (Landau) 898.
Mesitylen (Landau) 898.
— diphtalaminsäure (Landau) 898.
Mesoxanilid-alkoholat (Nef) 476.
— hydrat (Nef) 476.
— phenylhydrazon (Nef) 477.
Mesoxatoluidhydrat (Nef) 477.
Metacinnabarit (Genth) 986. — v. Idria (Schrauf, A.) 259.
Metaldehyd, Molekulargewicht (Zecchini, F.) 647.
Metall-beizen (Friedrich) 1005.
— dämpfe, glühende (Dudley, W. L.) 23.
— — Transport v. festen Körpern (Morse u. White jun.) 449.
Metalle, edle, Extraktion (Richard, W. T.) 686*. — elektrolytische Best. (Sloane, T. O.) 54. — elektrolytische Trennung (Freudenberg) 671. — nitrierte (Sabatier u. Senderens) 447.
Meta-luteowolframsäure (Kehrmann) 450.
— phosphate (Tammann) 81.
— saccharin, Multirotation (Schnelle und Tollens) 514.
— wolframate, Krystallform (Wyrouboff, G.) 824.
Metaxit (Thiel) 842.
Meteoreisen von Zentral-Pennsylvanien (Owens, W. G.) 264. — neues (Foote) 756. — v. Tonganoxie (Bailey, E. H. S.) 755. — zwei (Kunz u. Weinschenk) 264. — Studien (Cohen, E.) 1040.
Meteorit v. Farmington (Preston) 989. — v. Mount Joy (Howell) 989. — neuer, v. Kenton County (Preston, H. L.) 496. — von Turgaisk (Kislakowsky, E. D.) 1040.
Meteorstein v. Indarh (Biel, J. F.) 887.
Methacetin 585.
Methonal 585.
Methose (Löw) 737.
Methoxy-acetophenoncarbonsäure (Zincke u. Latten) 218.
— antipyrin (Altschul) 170.
— benzylidenamidophenol (Hägele) 779.
— chinolin (Claus) 526.
— phenylhydrazin (Altschul) 170.
Methyl-acetat (Simonini) 155.
— acetbernsteinsäureester (Thal) 157.
— acetylurethan (Andreocci) 69.
— äthyl-äthylen im Bogheadteer (Brochet) 679.
— — pyridylalkin, Derivv. (Prausnitz) 417.
— — sulfid (Carrara) 209.
— — sulfin (Carrara) 209.
— alanin (Schmelcher) 646.
— alizarinblau, Darst. (Orth) 432*.
— alkohol als Lösungsmittel (de Bruyn) 698.
— amine, Best. neben Ammoniak (Quantin) 994.
— amphiglioximcarbonsäure (Nufsberger) 413.
— benzoylanilid, Darst. (Dupont) 323.
— bernsteinsäure (Massol) 148.
— chinidin (Claus) 115.
— cyantricarballylsäure (Müller, P. Th.) 67.
— cytisin (Partheil) 833.
— glyoxalin (Rung u. Behrend) 512.
— heptylenketon (Wallach) 828.
— homopiperidinsäure (Aschan) 577.
— hydrasteïnoximanhydrid (Freund) 790.
— hydrasteïnphenylhydrazonanhydrid (Freund) 790.
— hydrindone (Young) 326.

Methoxy-hydro-cotoin, Einw. von PCl_5 (Barttolotti) 527.
— — hydrastinin (Freund) 789.
— — oxytoluchinoxalin (Hinsberg) 410.
— — zimmtsäuren (Young) 326.
— indol (Ferratini u. Garelli) 524.
— — carbonsäure (Angeli) 716.
— — essigsäure (Angeli) 716.
— isopropylketon (Schindler) 571.
— jodid (Friedburg, L. H.) 38.
— julolidin (Pinkus) 712.
— ketoximpropionsäure (Dollfus) 324.
— malonsäure (Massol) 148.
— methylchinolinketon (Eliasberg u. Friedländer) 166.
— naphtaline (Wendt) 869.
— naphtindol (Reissert u. Junghahn) 745.
— naphtylketon (Leroy) 829.
— oxybenzursäuren (Schmelcher) 645.
— oxymethylhydrochinoxalin (Hinsberg) 410.
— phenyl-hydrazonbromopiansäure (Tust) 325.
— — merkuriammonium (Pesci, L.) 522.
— — oxaminsäure (Guareschi) 517.
— phenylenäthenylamidin (Woldenberg) 710.
— phtalsäure (Young) 326.
— piperidon (Aschan) 577.
— piperkolin (Lipp) 417.
— protocotoin, Einw. v. PCl_5 (Bartolotti) 527.
— pyrazol (Marchetti) 211.
— pyridium (Dobbin und Walker) 571.
— — jodid (Dobbin u. Walker) 571.
— pyrrolglyoxylsäure (Angeli) 715.
— pyrrolidon (Wolffenstein) 792.
— saccharin (Weber) 171.
— sulfid (Carrara) 209.
— synglyoximcarbonsäure(Nufsberger)413.
— tetrahydro-oxäthylenpyridin (Lipp) 417.
— — pikolin (Lipp) 417.
Methylen-alkohol, Wärmewert (Stohmann u. Langbein) 821.
— carbazol (Pulvermacher u. Löb) 744.
— cinchoninsäure (Claus) 480.
— cinchoxinsäure (Claus) 480.
— dinaphtol (Hosäus, H.) 1074.
— dinitranilin (Pulvermacher) 742.
— dioxybenzyliden (Baal u. Laudenheimer) 899.
— dioxynaphtoësäure (Hosäus, H.) 1074.
— jodid, Einw. von salpetrigsaurem Silber (Russanow) 735.
— selenazolin (Michels) 967.
Metozin 585.
Micrococcus prodigiosus (Griffiths, A, B.) 538.
Mikroben, chem. Zus. (Dzierzgowski u. v. Rekowski) 928. — d. Euterentzündung (Nencki, M.) 228. — Fixierung des atm. N (Berthelot) 1020.
Mikroorganismen, anaërobe, Kultur auf festem, durchsichtigem Nährmittel (Trambusti) 330. — Stoffwechselprodukte (v. Sommaruga, E.) 722.
Mikrosommit (Rammelsberg) 592.
Milch, Anforderungen d. Gesundheitspflege an die Beschaffenheit ders. (Soxhlet) 804. — Bakteriengehalt (Sior) 803. — Best. d. Fettes (Hehner, O.) 133; (Thörner) 429. 540; (Fleischmann) 430; (Richmond) 635; (Neumann; Graffenberger) 760. — Best. d. Stickstoffes und d. Eiweifsstoffe (Carcano) 56. — Einfl. d. Fütterung (Schultze) 1023. — Fett u. Nichtfett (Richmond, H. D.) 582. — Gehalt an Fibrin (Snyder, H.) 298. — Haltbarkeit durch Pasteurisieren (Sebelien, J.) 728. — Haltbarkeit und Vermehrung durch Pasteurisieren (Fjord u. Lunde) 804. — kondensierte (Bourgougnon, A.) 62; (Jürgens) 101. — Konservierung (Weigmann, H.) 1083. — Konst. (Vaudin, L.) 89. — Pasteurisierung (Lunde) 582. — Rahmgehalt u. Butterfettgehalt (Thörner, W.) 187. — Rk. (Sebelien, J.) 1024. — rohe und gekochte (Wasileff) 490. — seifige (Herz, F. J.) 581. — Sterilisation (Fischl, R.) 803. — sterilisierte 101. — Unters. (Boddé, H.) 62; (Gärtner) 771; in d. Käserei (t.) 944; auf Tuberkelbacillen (Thörner, W.) 78. — Ursache d. Farbe (Cameron, Ch. A.) 1023. — Veränderungen d. Aciditât (Vaudin, L.) 89. — Verdoppelung der Buttermenge (Van Hamel Roos) 584. — Verh. bei der Fäulnis (Winternitz, H.) 178. — Wrkg. d. Baumwollsamenmehles auf die Rahmbildung (Curtis u. Carson) 590.
— bakterien (Schulz) 231.
— brot (Müller, A.) 1030.
— fehler (Jensen) 75.
— glas, Erzeugung (Kempner, J.) 144*.
— proben, Konservierung zur späteren Unters. (O.) 944.
— produkte, Best. des Fettes (Thörner) 540.
— produktion (Siedel, J.) 1082.
— prüfung (Farrington, E. H.) 274.
— pulver 1030.
— säure, Best. (H.) 689; (Thörner, W.) 808. — Bildung im Organismus bei Sauerstoffmangel (Araki) 250. — Einw. von $KMnO_4$ (Lumière u. Seyewetz) 454. — Spaltung in ihre optisch aktiven Komponenten (Purdie und Walker) 352. 702.
— gärung, Einfl. der Metallsalze (Richet, Ch.) 222.
— unters., Methoden 273.
Milchwertmesser (Thörner) 429; (Krüger) 994.
— wirtschaftliche Unterss. in Wien (Adametz u. Wilckens) 727.
— zucker, Titrierung (Borntträger, A.) 185.

Milzbrand, Immunität (Lazarus, H. und Weyl, Th.) 1081. — Übertragung durch Bier (Weyl) 794.
Mineral, neues (Schulze, H.) 930.
— analysen, Beurteilung und Wert (Rammelsberg, C.) 257.
— ausbeute d. Vereinigten Staaten (Day, D. T.) 379.
— chemische Studien (Thugutt) 594.
— filter, Durchgang gelöster Substanzen (Chabrié) 348. — Einfl. auf mikrobenhaltige Fll. (Arloing) 229.
— funde v. Piona (Melzi, G.) 378.
Minerale, mikrochem. Unters. (Lemberg, J.) 838.
— kautschuk (Raves) 684.
— öle, Festmachen (Chenhall, W. u. W. F. S.) 1013*.
— ölindustrie (Thede) 607.
— ölseife (The Liverpool Patent Soap Company Limited) 952*.
Mineralien, Bestimmen (Thaddeef) 374. — dimorphe (Dölter, C.) 124. — Idrianer (Jenda) 840. — nutzbare, d. bairischen Waldes (Thiel) 840. — Santorins (Fouqué, F.) 931. — v. Torreon (Collius) 593. — wasserhaltige (Kosmann) 124.
Mineralogie Böhmens (Katzer) 843. — Württembergs (Leuze, A.) 378.
Mineralogische Beobachtungen (Höfer) 933. — Mitt. a. Siebenbürgen (Koch, A.) 1086. Notizen aus Brasilien (Hussak) 931.
Mineralogisches aus Tarapacá (Schulze) 377.
Mineral-wässer, aluminiumhaltige (Parmentier, F.) 496. — wässer, eisenhaltige, Aufbewahrung (Riban; Parmentier) 586. — eisenhaltige, Veränderung (Riban, J.) 263. — d. Kärntner Römerquelle (Jolles, A.) 850. — Konservierung (Parmentier, P.) 257. — der Sauerquelle v. St. Moritz (Bosshard, E.) 1039.
Mineralwasser, eisenhaltig, de Roufaque (Essner) 595. — d. Kaiser Friedrich-Quelle in Offenbach (Rüger, C.) 595. — v. Monte di Malo (Spica, P.) 130.
Mischgas (Trillich) 680.
Mittelgebirge, böhmisches, geologischer Aufbau (Hibsch, J. E.) 846.
Molekular-gewicht, Best. beim kritischen Punkt (Guye) 347.
— refraktion organ. Verbb. (Landolt und Jahn) 817.
— verbindungen, Verh. bei d. Auflg. (Bodländer, G.) 389.
— volume gelöster Stoffe (Traube, J.) 697.
Molken, Fütterungsverss. (Henry, W. A.) 920*.
Molkereien, genossenschaftliche (Siedel, J.) 1082.
Molkereiprodukte, Analyse 188.
Molonanilsäure, toxische Wrkg. (Nencki u. Boutmy) 656.
Molybdän, Einw. auf Lsgg. v. Silber, Gold u. anderen Metallen (Smith) 285.
— oxyfluorid (Mauro) 569.
— oxytrifluorid — Zinkfluorid (Mauro) 570.
Monazit (Kunz) 758; (Hussak) 931.
Monilia candila, Physiologie (Bau, A.) 926.
Monoxyxanthone (v. Kostanecki u. Rutishauser) 111.
Moorböden (Atterberg, A.) 295.
Moore Oberbayerns (Gundlach, G.) 1076.
Mordenit (Pirsson) 751. — Konst. (Clarke) 494.
Morphium, Best. im Opium nach Dieterich (Partheil) 638.
Moschus, künstl. (Valentiner, F.) 70. — künstlicher, Darst. (Bauer, A.) 688*.
Moste, konzentrierte, aus gefrorenen Trauben (Kulisch, P.) 602.
Mosula japonica, ätherisches Öl (Shimoyama u. Ono) 618.
Muffelöfen mit Benzinfeuerung (Muencke) 857.
Mundspeichel, s. Speichel.
Muscarin (Nietzki u. Bossi) 970.
Muskel, saure Reaktion (Meyerhold) 835.
— glykogen, wahrscheinl. Ursprung (Morat u. Dufourt) 798.
— säure (Meyerhold) 835.
Muskeln, vom lebenden Körper getrennt (Gautier u. Landi) 85.
Mutterkorn, Wrkg. (Grünfeld, A.) 372.
Myristinsäure, Vork. in der Rindergalle (Lassar-Cohn) 247. 535.
Myristylamyrin (Hesse) 617.
Myrrhenharzlösung (Flügge, A.) 854*.

Nährböden, sterilisierte (Wollny) 225. — sterilisierte eiweifshaltige (Reinsch) 331.
Nährbouillon, Bereitung für bakteriologische Zwecke (Petri u. Maassen) 554.
Nährgelatine (Seiler) 330.
Nahrung, Ausnutzung (Rosenberg, S.) 250.
Nahrungsmittel, Einw. von Formaldehyd (Jablin-Gonnet) 1028.
Naja tripudians, Gift (Calmette) 255.
Napellin (Ehrenberg u. Purfürst) 220.
Naphtaindustrie, Fortschritte (Holde) 683.
Naphtalido-essigsäuren, Derivv. (Bischoff u. Hausdörfer) 467.
— isobuttersäure (Bischoff u. Mintz) 471.
— propionsäure (Bischoff u. Hausdörfer) 468.
Naphtalin, Disulfhydrate u. Dirhodanate (Braun u. Ebert) 784. — gleichkernige Triderivv. (Meldola u. Desch) 575. — im Leuchtgas (Bunte) 1004. — toxische Wrkg. (Nencki u. Boutmy) 656.
— derivate, isomere (Tilden u. Armstrong) 915.
— dicarbonsäure (Cleve) 717.
— disulfosäure, Darst. (Baum, H.) 191*.
— farbstoffe, rote basische (Badische Anilin- und Sodafabrik) 344*. — rote basische,

Sulfoss. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 383*.
Naphtalin-sulfochlorid (Krafft und Roos) 357.
— sulfosäure-äthylester (Krafft u. Roos) 357.
— — methylester (Krafft u. Roos) 357.
— trisulfosäure (Rudolph) 110.
Naphten, Einw. v. Brom (Markownikoff) 735.
— alkohol (Markownikoff) 519.
Naphtene (Markownikoff) 211. 519.
Naphtoësäureamidjodid (Biltz) 782.
Naphto-fluoran (Meyer) 71.
— phenylamidochinaldin (Ephraim) 746.
— phenylhydrazochinaldin (Ephraim) 746.
Naphtol, Einw. a. Formaldehyd (Hosaeus, H.) 1074. — Sulfos. (Holliday, R. and Sons, Holliday, T. and Seidler, P. R. E.) 431*.
— carbonsäure, Einw. v. Anilin (Schoepff) 784.
— sulfosäure (Braun u. Ebert) 784.
Naphtololum 585.
Naphtyl-acetylen, Derivv. (Leroy) 829.
— amin, Nitrierung (Friedländer u. Szymanski) 329.
— amindisulfosäure (Kalle & Co.) 432*.
— chinolin (Eliasberg u. Friedländer) 166.
— glycinnaphtalid (Bischoff u. Hausdörfer) 467.
— glycinnaphtalidoessigsäure (Bischoff u. Hausdörfer) 467.
— imidazol (Marckwald) 472.
— imidazolmerkaptan (Marckwald) 472.
Naphtylen-diamin (Friedländer und Szymanski) 329.
— dimethoxyphtalamidon (Bistrzycki und Cybulski) 322.
Naphtylene (Markownikoff) 212.
Narkotin (Freund) 790.
Natrium, Aufbewahrung (Vaubel, W.) 777.
— acetessigäther, Konst. (Michael, A.) 208. 612. — Einw. v. Chlorkohlensäureäther (Claisen, L.) 207.
— brenzkatechin (de Forcrand) 70.
— cyanessigäther, Einw. d. Äther ungesättigter Säuren (Müller, P. Th.) 67.
— hexametaphosphat (Tammann) 31.
— hydroxyd, Darst. (Eichstädt) 854*.
— phenylhydrazin, Einw. v. Phosgen (Peratoner u. Siringo) 742.
— pyrogallole, thermische Unterss. (de Forcrand) 348.
— sulfat, Siedepunkt d. Lsg. (Sakurai) 28.
— sulfoferrit (Thugutt) 885.
— sulfosäurephenylester (Schall u. Uhl) 164.
— superoxyd (Prud'homme) 349.
Natrolith (Genth) 668.
Natron, Best. in d. Seife (Low) 851.
— nephelinhydrat (Thugutt) 594.
Nephelin (Rammelsberg) 591. — Darst. (Duboin) 375.
Nervengewebe einiger Invertebraten (Griffiths, A. B.) 1020.
Neutralisationswärmen (Wiedemann, E.) 817.
Neutralität (Allen) 989.
N'gaicamphol (Haller, A.) 1072.
Nickel (Schützenberger, P.) 107; (Lachaud u. Lepierre) 568. — Atomgewicht (Krüss u. Schmidt) 893. — Best. in Erzen und Hüttenprodd. (Browne) 186. — Nachw. in Ggw. v. Kobalt (Lafay, L.) 426; im Nickelstahl (Ziegler) 554. — qualitativer Nachw. (Hambly) 186. — Trennung vom Kupfer (Herrenschmidt) 768*.
— carbonyl (Mond, L.) 1062.
— eisen (Melville, W. H.) 670.
— fluorid (Poulenc) 205.
— kaliumfluorid (Poulenc) 568.
— mineralien, neue (Emmens) 754.
— verbb. (Lepierre u. Lachaud) 394.
Nieder-schläge, mikroskopische, Sammelgefäfs (Shimer, P. W.) 543.
— schlagsmembranen, Permeabilität (Tammann) 700.
Nierensekretion (Cohnstein) 837.
Nikotin (Pinner) 793. — Best. in Tabakslaugen (Pinette) 560.
— säure (Angeli) 715.
Nipecotinsäure (Ladenburg u. Wendler) 746.
Nitrate, basische, (Rousseau u. Tite) 106. — Zers. durch W. (Rousseau u. Tite) 396. — Best. bei Ggw. v. Chloriden (Ulsch) 701. — jodometrische Best. (Gooch und Grüner) 548. — Wrkg. d. Eisenkupferpaares (Ulsch) 700.
Nitrile, dimolekulare (v. Meyer) 108. — Jodwasserstoffadditionsprodd. (Biltz) 781. — Molekularrefraktionsvermögen (Costa, T.) 23.
Nitrit, Best. (Grossmann, J.) 184.
Nitrite, Nachw. (Denigès) 557. — Wrkg. d. Eisenkupferpaares (Ulsch) 700.
Nitro-allyl (Askenasy u. Meyer) 154.
— benzole, Bildungs- und Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 924.
— benzyl-äthylformamid (Wolff) 901.
— — alkohol (Paal u. Bodewig) 898.
— — chlorid (Cassirer) 900.
— — disulfid (Cassirer) 900.
— — phenylhydrazin (Paal u. Bodewig) 711.
— — propionamid (Wolff) 901.
— — rhodamid (Cassirer) 900.
— — toluylamid (Wolff) 901.
— benzylidenamidobenzylalkohol (Paal u. Laudenheimer) 899.
— chlorbenzaldehyd (Erdmann, H.) 64*.
— diacetyldiphenylphenylendiamin (Brunck) 780.
— guanidi (Thiele) 68. 402; (Matignon) 199.
— ketone, aromatische, Darst. (Lange und Zufall) 521.
— kobalt (Sabatier u. Senderens) 447.
— körper, Reduktionsprodd. durch Zinnchlorür (Kirpal, A.) 155.

Nitro-kupfer (Sabatier u. Senderens) 447.
— meter für Schießpulver (Horn) 265.
— naphtochinon (Zinke, Th.) 216. — Einw. v. Chlor (Zinke u. Latten) 217; (Zinke u. Scharfenberg) 218.
— naphtole (Gäss, F.) 216. 479.
— propylen (Askenasy u. Meyer) 154.
— sulfobenzoësäure (Hausser) 460.
— toluol, Einw. von Chlor bei Ggw. von Schwefel (Häussermann u. Beck) 649.
— toluolsulfosäure (Hausser) 460.
— verbb., explosive, Analyse (Sanford) 547.
Nitrosanilidopropionsäure (Reissert) 743.
Nitrosoanthron (Perkin u. Mackenzie) 977.
Nitroso-azokörper, Konst. (Willgerodt) 523.
— azoverbb., Konst. (Willgerodt, C.) 743.
— phenol (Bridge) 473.
Nomenklatur, internationales System (Armstrong, H. E.) 345; (Wegscheider, R.) 438.
Nononaphtylen (Markownikoff) 212.
Normal-alkalien, Urtiterstellung (Parsons) 937.
— säuren, gewichtsanalytische Titerstellung (Eckenroth, H.) 54. — Urtiterstellung (Parsons) 937.
Normetahemipinsäure (Freund) 789.
Nosean (Rammelsberg) 592.
Novaculit v. Arkansas (Griswold) 845.
Nucleïne (Malfatti, H.) 419.
Nucleoalbumin, Abscheidung (Halliburton) 874.

Obergärung (Bau) 764.
Obsidian (Thugutt) 886.
Obstwein (Nathan) 618.
— bereitung (Kulisch) 78.
Öl, ätherisches, v. Abies sbirica u. Abies pectinata (Hirschsohn) 793; der Blätter v. Cinnamomum ceylanicum (Weber, J.) 49; v. Cochlearia Armoracia (Sani, G.) 350; des Eukalyptus (Helbing u. Passmore) 918; (Anthoine) 978; d. Knoblauchs (Semmler) 833; d. Küchenzwiebel (Semmler) 833; d. Paracotorinde (Wallach und Rheindorff) 783. — flüchtiges, der Lindera sericea Bl. (Kwasnick) 116 — fettes, der Owalapflanze (Heckel) 978; der Strophantussamen (Hofmann, J. J.) 1033.
Öle, Best. d. unverseifbaren KW-verbb. (Stoeder) 560.
— ätherische (Wallach) 174. 413. 414. 782. 827; Fälschung mit Alkohol (Warin) 587. — Auswaschen v. freien Mineralss. (Ekenberg) 689. — flüchtige, aldehydartige Stoffe darin (van Eyk, J.) 872. — verseifbare, aus Petroleum (Fehrlin) 239. — Reinigung (Nördlingen) 1087*.
Öl-flecken in Baumwollzeug (Weber) 342.
— gas, Darst. aus russischem Petroleum (Lewes) 680.
— industrie, Fortschritte (Holde) 683.
— säure, Best. (Hehner, O.) 808.
Öl-kuchen, Wertverminderung (Stutzer, A.) 298.
Önanthaldoxim (Goldschmidt u. Zanoli) 706.
Önanthol, Oxime (Goldschmidt u. Zanoli) 705.
— hydrazon (v. Kremplhuber) 408.
Oleorefraktometer (Zune, A. J.) 671.
Oleum Hyoscyami concentratum (Dieterich, E.) 373.
Olibanum (Wallach u. Rheindorff) 783.
Olivin-fels, Vork. im Staate New-York (Smith jun., C. H.) 754.
— gang in d. Sandsteinen v. Ithaca (Kemp, J. F.) 754.
— glimmerfels (Diller) 842.
— skelette (Rinne) 299.
Onage (Hartwich) 837.
Ophit (v. Sandberger, F.) 302.
Opiansäure, Esterifizierung (Wegscheider, R.) 832.
Optisch aktive Körper, Verh. in Gemischen (Rimbach, E.) 388.
Orangen, künstl. Färbung (Barillé, A.) 583.
Orexin 585.
Orthin 585.
Orthophosphorsäure, Wärmewert der drei Funktionen (de Forcrand) 960.
Oscin (Hesse) 528.
Osmotischer Druck, Best. d. roten Blutkörperchen (Hamburger, H. J.) 698.
Ottrelith aus d. Green Mountains (Whittle, C. L.) 845.
Owalaöl (Heckel) 978.
Oxäthyl-anaacetylamidochinolin (Vis, G. N.) 45.
— chinolin (Vis, G. N.) 46.
Oxalyl-amidophenylmerkaptan (Lang) 168.
— amidonaphtylmerkaptan (Lang) 168.
— amidovaleriansäure (Guareschi) 517.
Oxalsäure, Bildg. durch Pilze (Wehmer, C.) 80. — Einw. v. $KMnO_4$ (Lumière und Seyewetz) 453; des S (Senderens) 454. — Giftwrkg. (Löw, O.) 879.
Oxazinfarbstoffe (Nietzki u. Bossi) 969.
Oxazoline, Bildungsweise (Gabriel u. Neumann) 410.
Oximidgruppe in d. Äthern d. Oxime (Minunni u. Corselli) 904.
Oximido-methylsynoxazolon (Nussberger) 411.
— phenylsynoxazolon (Nussberger) 412. 413.
— propionsäure (Hantzsch) 323.
Oximidsäuren, Oxydation (Hantzsch und Miolati) 641.
Oxime (Claus, A.) 45. — Beziehungen zwischen Konst., Konfiguration u. chem. Verh. (Hantzsch, A.) 353. — Einw. v. Diazoverbb. (Mai) 109. — fettaromatischer Ketone (Claus) 473. — isomere (Hantzsch) 410.
Oxo-Sauerstoff (Anschütz u. Parlato) 157.
Oxy-amidobenzophenon (Graebe u. Eichengrün) 74.
— aurincarbonsäuren (Caro) 744.

Oxy-aurine (Caro) 744.
— benzaldoxim (Dollfus) 324.
— benzylidenamidobenzylalkohol (Paal u. Laudenheimer) 899.
— benzylidenamidophenol (Haegele) 779.
— brassidinsäure (Holt) 735.
— buttersäure, Umwandlung in Lakton (Henry) 452.
— carbanilcarbonsäure, toxische Wrkg. (Nencki u. Bontmy) 656.
— cerotinsäure (Hesse) 617.
— chinaseptol (Emmerich) 117. (Kronacher) 118; (Emmerich; Merck) 371. — Konst. (Helbing u. Passmore) 118.
— chinone (Kowalski, M.) 112.
— chlorchinolin (Claus) 526.
— chrysanthemin (Zucco) 617.
— cinnolinäthyläther (Busch u. Klett) 720.
— dihydrobenzyldimethylamin (Merling) 917.
— dixanthon (v. Kostanecki u. Seidmann) 112.
— fluoride, Einw. v. H_2O_2 (Piccini) 567.
— hämoglobin, Bildg. (Bertin-Sans u. Moitessier) 83.
— hydrastinin (Freund) 787.
— hydrotropidin (Merling) 917.
— indazol (Witt, O. N., Nölting, E. u. Grandmougin, E.) 1071.
— iso-buttersäurenaphtalid (Tigerstedt) 902.
— — buttersäuretoluid (Tigerstedt) 902.
— — butyryltolylisobuttersäurelakton (Bischoff u. Mintz) 471.
— — butyryltoluidoisobuttersäurelakton (Bischoff u. Mintz) 470.
— — propylbenzoësäure (Gucci, P.) 1070.
— ketone, aromatische, Verh. gg Schwefels. u. Ammoniak (Graebe u. Eichengrün) 73.
— ketonfarbstoffe (Graebe u. Eichengrün) 72.
— methylpipekolin (Merling) 917.
— naphtoësäureanilid (Schöpff) 785.
— nikotin (Pinner) 793
— phenonaphtoxanthon (v. Kostanecki) 111.
— phenylhydrindon (v. Miller u. Rohde) 326.
— piperidin (Wolffenstein) 792.
— säuren, Umlagerung mit Laktonen (Henry) 452.
— sparteïn, Wrkg. (Hürthle) 337.
— thiotolylisobuttersäure (Delisle und Schwalm) 900.
— toluylsäure (Weber) 171.
— tropidin (Merling) 917.
— tropin (Merling) 917.
— valeriansäure, Umwandlung in Lakton (Henry) 452.
— xanthon (v. Kostanecki und Rutishauser) 111.
— xanthone d. Naphtalin- u. Chinolinreihe (v. Kostanecki) 111. — Nebenprodd. (v. Kostanecki u. Seidmann) 111.
Oxydationen, organische, in d. Geweben (Jaquet, A.) 94.
Oxydations-ketten (Bancroft, W. D.) 1059.
— vorgänge in d. Geweben (Jaquet, A.) 96.
Paddyreis, Düngungsversuche (Kellner) 590.
Palladium, Atomgewicht (Bailey u. Lamb) 350. 420; (Keller, H. F. und Smith, E.) 1064. — Chlornitrosalz (Vèzes, M.) 884.
— elektrolyt. Trennung von Ir (Smith, E. F.) 1049.
Palmitylamyrin (Hesse) 617.
Papaverinsäure (Goldschmiedt u. Schranzhofer) 831.
Papier, Nachw. d. Harzleimung (Herzberg) 275. — Prüfung (Herzberg, W.) 947.
Paraatropin (Brissonnet) 577.
Paracoten (Wallach u. Rheindorff) 783.
Paracotol (Wallach u. Rheindorff) 783.
Paraffinindustrie (Phede) 607.
Paraxylenderivate (Miers u. Pope) 351.
Parodyn 585.
Patschoulen (Wallach u. Walker) 782.
Pencatit (Lenečeк) 843. 931.
Penfieldit (Genth, F. A.) 670.
Pennin (Pirsson) 751.
Penta-äthyldiphenylmethan (Fournier) 25.
— amidobenzol (Palmer) 465.
— chlorglutarsäure (Zincke) 405.
— glykosen im Harn (Salkowski, E.) 483. — im menschlichen Organismus (Ebstein, W.) 483. — Verh. im menschlichen Harn (Ebstein, W.) 655.
— methylen (Markownikoff) 521.
— oxyaurindicarbonsäure (Caro) 744.
Pental 585.
Pentosane (Schulze u. Tollens) 288. 458. — Best. (Flint u. Tollens) 942.
Pentoxypimelinsäure (Fischer) 399.
Peperideïn (Wolffenstein) 792.
Pepsinpräparat, neues (Thoms, O.) 130.
Pepton (v. Noorden) 365. — Aufsaugen in Gewebsfll. (Starling) 873. — Best. (Hallopeau, L. A.) 637. — Denaeyer's (Stutzer, A.) 256. — unreines (Pekelharing, C. A.; Kühne, W.) 535.
Peptone (Gautier u. Landi) 248.
— Analyse (Stutzer) 995. — Best. im Harn (Roux) 134. — Konst. (Schützenberger, P.) 481. — Molekulargewicht (Ciamician u. Zanetti) 47.
Peptonpräparate, Untersuchun (Micko, K.) 872.
Perchloracetylakrylsäure (Zincke) 406.
Percylit, künstl. Darst. (Friedel, C.) 843.
Periklin aus d. Pfitschthal, Aufbau (Mügge, L.) 261.
Permanganatmasse schwammig porös (Parkinson, J. H.) 312*.
Permolybdate (Péchard, E.) 153.
Petroleum, Gehalt an verseifbaren Ölen (Fehrlein) 239.
Pfeifenthondreieck (Coleman, J. B.) 18.
Pferdefett (Filsinger) 104; (Kalmann, W.) 288. — Analysen (Amthor und Zink) 683.

Pferdefleisch, Nachw. in Nahrungsmitteln Niebel, W.) 63.
Pflanze, in ihren Beziehungen zum Eisen (Molisch) 332.
Pflanzen-fasern, (Behandlung (Nicolle u. Smith) 687*.
— gewebe, Zus. (Bertrand, G.) 246.
— zellen, grüne, Ernährung mit Formaldehyd (Bokorny, Th.) 80.
Pharmakologische Wrkg., Beziehung zur chem. Konst. (Lazaro, C.) 658.
Phellandren (Wallach u. Rheindorff) 783.
Phellonsäure (Van Wisselingh) 516.
Phenacetin 585.
— säure, toxische Wrkg. (Nencki und Boutmy) 656.
Phenäthylphenylmiazin (Bischler u. Barad) 973.
Phenanthrenpikrat) Löslichkeit (Behrend) 818.
Phendiphenylmiazincarbonsäure (Bischler u. Barad) 973.
Phenetol (Moody, G. F.) 41.
— carbamid, Darst. (Berlinerblau) 952*.
— sulfacetessigester (Delisle u. Schwalm) 900.
— sulfosäuren. (Lagai, G.) 165.
Phenetylhydrazin (Stolz) 75.
Phenisopropylphenylmiazin (Bischler und Barad) 973.
Phenmethylphenmiazin (Bischler u. Barad) 973.
Phenmiazinderivate (Bischler u. Barad) 973.
Phenocollum 585.
— hydrochloricum (Balzer, P.) 365.
Phenole, Einw. v. Chlor. (Zincke) 404; von Phtalylchlorid (Meyer) 71. — maßanalytische Best. im Harne (Kossler u. Penny) 809. — Verh. zu Thiocarbonaten (Pribram u. Glücksmann) 573. — Jodverbb. (Farbenfabriken) 1087*.
Phenol-funktion, Unters. (de Forcrand) 28.
— phtaleïn als Indikator (Allen) 989. — Äthylester (Herzig) 290.
Pheno-naphtakridon (Schoepff) 785.
— naphtoxanthon (v. Kostanecki) 111.
— salyl 585.
Phenoxy-butyramidin (Blank) 898.
— butyrothiamid (Blank) 898.
— toluylthiamid (Cassirer) 900.
Phenphenylmiazin (Bischler u. Barad) 973.
Phenpropylphenylmiazin (Bischler und Barad) 973.
Phenyl-acetamidjodid (Biltz) 782.
— acetsynaldoxim (Dollfus) 324.
— acetylpiperazon (Michaelis u. Hermens) 781.
— acetylen, Addition v. Jod (Peratoner) 739.
— — dijodid (Peratoner) 737.
— akridin (Bernthsen, A.) 169.
— alanin (Bischoff und Mintz) 471. — in Keimlingen (Schulze) 798.
— amido-acetonitril (Hofer) 407.
Phenyl-amidophenylisochinolin (Ephraim) 746.
— amphiglyoximcarbonsäure (Nussberger) 413.
— anilcyanamid (Tivoli) 868.
— anilidocrotonsäurenitril (Jungmann, E.) 408.
— anthranilsäure (Graebe u. Lagodzinski) 169.
— antiketoximpropionsäure (Dollfus) 324.
— azolepidin (Ephraim) 746.
— azoxazolcarbonsäure (Nussberger) 413.
— benzenyl-naphtylendiamin (Schuckmann) 710.
— — thioharnstoff (Werner) 39.
— borsäure (Molinari, G.) 224.
— brenztraubensäure (Erlenmeyer jun.) 651.
— campholylschwefelharnstoff (Errera) 913.
— dibrompropionsäure, Zerlegung (Meyer jun. L.) 900.
— dicarbopyrazolsäure (Balbiano u. Severini) 968.
— difurylnaphtodihydrochinoxalin (Büsscher) 711.
— dimethyl-pyrazol (Balbiano u. Severini) 968.
— — pyrazolon, Darst. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 952*.
— pyrazolsulfosäure, pharmakologische Wrkg. (Tappeiner) 657.
— diphenylmiazin (Bischler und Barad) 973.
— ditolylharnstoff (Hammerich) 169.
— fenchylsulfoharnstoff (Wallach) 828.
— glycidsäure (Erlenmeyer jun.) 651.
— hydrazido-buttersäure (Sender) 407.
— — propionsäure (Rohde) 408; (v. Miller u. Rhode) 408; (Reissert) 743.
— hydrazin, anorgan. Derivv. (Michaelis, A.) 358. — Einw. d. Nitrobenzylchlorids (Paal u. Bodewig) 711. — oxalkylierte Derivv. (Altschul) 170. — Oxalkylderivv. (Altschul, J.) 321. — Oxydation mit Fehling'scher Lsg. (Strache u. Kitt) 75.
— — acetessigester (Münch) 408.
— — brenztraubensäure (v. Miller u. Rohde) 408; (Reissert) 743.
— hydrazolepidin (Ephraim) 746.
— hydrazon (Eliasberg u. Friedländer) 166.
— — hydrat (Nef) 477.
— hydrazophenylisochinolin (Ephraim) 746.
— hydrindon (v. Miller u. Rohde) 325; (Liebermann u. Hartmann) 326.
— hydrozimmtsäure (v. Miller u. Rohde) 325.
— imidodiessigsäureanhydrid (Bischoff u. Hausdörfer) 466.
— imidopyruvylchlorid (Nef) 477.
— isocyanid (Nef) 476.
— isopropylbenzenylnaphtylendiamin (Schuckmann) 710.
Phenylisoxazolsäure (Angeli) 716.
— lupetidindicarbonsäure (Kirchner) 785.
— lutidindicarbonsäure (Kirchner) 785.

Phenyl-methyl-äthylpyrazol (Balbiano und Severini) 968.
— — hydrastylthioharnstoff (Freund) 789.
— — pyrazolon, Sulfoss. (Möllenhoff) 819.
— — pyrazolonmonocarbonsäure (Ruhemann u. Morrell) 897.
— naphtylamincarbonsäure (Schoepff) 785.
— naphtylendiamin (Fischer) 709. — Einw. v. Aldehyden (Schuckmann, F.) 709.
— oximidoessigsäure, Oxydation (Hantzsch u. Miolati) 642.
— oxybenzenylnaphtylendiamin (Schuckmann) 710.
— oxypropionsäure (Erlenmeyer jun.) 651.
— phtalimid (Haller) 170.
— piperazon (Michaelis u. Hermens) 780.
— propiolsäuredichlorid (Nissen) 744.
— pyrazolonmonocarbonsäure (Ruhemann u. Morrell) 897.
— schwefelharnstoff (Lange) 487.
— succinimid (Haller) 170.
— sulfacetessigester (Delisle u. Schwalm) 900.
— synglyoximcarbonsäure(Nussberger)413.
— synketoximpropionsäure (Dollfus) 324.
— tetrahydro-chinazolin (Busch) 720.
— — chinazolin (Wolff) 901.
— — ketochinazolin (Busch) 720.
— — methylpyridin (Lipp) 417.
— tetrose (Fischer u. Stewart) 648.
— tolylmethancarbonsäure (Cassirer) 900.
— tolylthiosemicarbazid (Marckwald) 912.
— trioxybuttersäurelakton (Fischer u. Stewart) 648.
— diamin, Derivv. (Gucci) 868.
— diamine, substituierte (Woldenberg) 710.
— diaminlösungen, Konservierung (Denigès) 557.
— diazosulfid (Tornquist) 644.
— diphenyldipropionsäure (Liebermann u. Hartmann) 326.
— oxyd, Entstehung (Vaubel, W.) 357.
Phenylon 585.
Phialea temulenta (Prillieux u. Delacroix) 224.
Phloridzindiabetes beim Huhn u. Kaninchen (Cremer u. Ritter) 659.
Phloroglucin (Ciamician u. Silber) 707.
Phosphate, Best. im Harn (Freund) 807. — eisenreiche (Schucht, L.) 232. — Fällung durch molybdänsaures Ammon (Moreau) 549. — Fixierung durch Ackererde (Berthelot u. André) 880. — natürliche (Wills, J. L.) 377. 491.
Phosphenyl-phenylhydrazin (Michaelis und Oster) 360.
— benzylphenylhydrazon (Michaelis und Oster) 360.
— tolylhydrazon (Michaelis u. Oster) 360.
Phosphinoverbindungen (Michaelis u. Rothe) 172.
Phosphopalladiumverbindungen (Fink, E.) 395.
Phosphor, Best. (Manby, C. E.) 267; (Rothberg u. Auchinvole) 424: in Eisen, Stahl u. Erzen (Handy) 185; im Stahl (Wdowiszewski, H.) 56; in Stahl u. Roheisen (Zimmermann) 131. — Fabrikation in elektrischen Öfen (Chorley) 232; Einführung in Deutschland (Jettel, W.) 275. — Geschichte (Peters) 964. — toxikologischer Nachweis (Denigès, G.) 548.
— bromnitrid (Besson, A.) 203.
— pentachlorid (Besson, A.) 150.
— säure, Berechnung (Scheiding, F.) 538. — Best. (Babbitt) 939. — nach d. Citratmethode (v. Lorenz, N.) 629; (Jolles, A.) 630; im Harn (Guérin u. Thorion) 629; als Mangnesiumpyrophosphat (Neubauer, H.) 629; nach Spica (Arnold u. Wedemeyer) 938; in Thomasschlacke (Jolles) 993. — im Harn (Carles) 88. — d. Knochenmehls, Löslichkeit (Otto, H.) 589. — Pyro- u. Meta-, Trennung u. Best. (v. Knorre, G.) 1046. — wasserlösliche, Zurückgehen im Boden (Stahl-Schröder, M.) 1078.
— verbindungen, Darst. (Typke, P.G.W.) 430*.
— vergiftung, akute, Blutbefunde (Taussig) 661.
— wolframsäure (Kehrmann u. Freinkel) 396; (Kehrmann) 449.
Phosphoritlagerstätten v. Florida (de Launay, L.) 930.
Phosphoryl-phenylhydrazid (Michaelis und Oster) 360.
— tolylhydrazid (Michaelis u. Oster) 360.
Photographien, Darst. mittels Guajaretins. (North, J.) 951*.
Photometer (Davis) 682.
Photosantonsäure (Cannizzaro u. Gucci) 869.
Phtalamidone (Bistrzycki u. Cybulski) 322.
Phtalide, Spaltung durch Alkalien (Gucci, P.) 1070.
Phtalimido-äthylbenzylsulfid (Michels) 967.
— äthylbenzylsulfon (Michels) 967.
— äthylmalonester (Aschan) 577.
— propylbenzylmalonester (Aschan) 578.
— propylmethylmalonester (Aschan) 577.
Phtalsäurenaphtoläther (Meyer) 71.
Phtalyleugenol (Thoms) 109.
Physiologische Wirkung, Zusammenhang mit d. chem. Konst. (Gunning) 693.
Pickingerit (Schulze) 377.
Picolin-platinchlorid (Fock) 351.
— säure (Angeli) 715.
Pikrinexantheme (Beck, M.) 928.
Pikroakonitin (Ehrenberg u. Purfürst) 219.
Pikrotoxin, Wrkg. (Gottlieb) 337.
Pilocarpin, Wrkg. (Dreser) 336.
Pilot Knob (Hill u. Kemp) 935.
Pilzgifte (Kobert) 929.
Pinakolinalkohol (Couturier) 511.
Pinakon, Derivv. (Couturier) 510.
Pinen (Wallach u. Rheindorff) 783.

Pinit v. Breage (Collins, J. H.) 592.
Piperazin 585. — als Harns. lösendes Mittel (van der Klip) 799. — Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 1056*.
— gruppe (Bischoff) 974.
Piperidin, Einw. auf d. Haloide d. Kadmiums (Varet) 785. — Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd (Wolffenstein) 791. — Verbb. (Varet, R.) 529.
— basen, Einw. v. H_2O_2 (Merling) 917.
— carbonsäuren (Ladenburg) 746.
Piperidon (Guareschi) 517; (Wolffenstein) 792.
Piperidyl-buttersäure (Blank) 898.
— butylamin (Blank) 898.
— butyronitril (Blank) 898.
Piperonidenamidobenzylalkohol (Paal und Laudenheimer) 899.
Piperylen im Bogheadteer (Brochet) 679.
Pipette für Gasabsorptionen, verbesserte (Gill, A. H.) 19. — für industrielle Mafsbest. (Le Roy) 991. — zum Messen giftiger Fll. (Reid, A. F.) 774.
Plagioklasskelette (Rinne) 299.
Plastische Massen aus geschwefelten Ölen u. Pyroxylin (Fairfax, J. S.) 312*.
Platin, angebliches Vork. in Nordcarolina (Venable, F. P.) 670. — eletrolyt. Trennung v. Ir (Smith, E. F.) 1049.
Platin, Scheidung (Warren) 759. — stickstoffhaltige Salze (Vèzes, M.) 315.
— chlorür (Shenstone u. Beck) 36.
— pyrometer (Callendar, L.) 385.
— tetrachlorid (Pullinger, W.) 36.
— verbindungen, basische (Cossa) 894.
Platososemiaminverbindungen (Cossa) 894.
Pneumonie (Griffiths) 222.
Polarisation, ununterbrochene (Löhr, R.) 272.
Polarisationskolorimeter (Krüss) 689.
Poleiöl (Wallach) 828.
Pollucit (Rammelsberg) 591.
Polybasit (Penfield u. Pearce) 376.
Polymethylen-basen aus Benzidin u. Tolidin (Schiff, H.) 321.
— ringe, Konfigurationen (Sachse, H.) 825.
Porphyritische Gesteine (Milch, L.) 1038.
Portlandcement, Entstehung v. Melilith (Bodländer, G.) 1036. — Fabrikation (Spackman) 338.
Porzellanfiltier (Hugounenq) 533.
Potée (Thiel) 841.
Präzisionsalkoholometer (Müller) 433.
Predazzit (Lenečeck) 843. 931.
Prinzip d. maximalen Arbeit (Le Chatelier, H.) 641.
Propargyljodid, Addition v. Jod (Peratoner) 739.
Propenyl-gruppe, Hydrierung (Stohmann u. Langbein) 821.
— verbindungen, isomere (Stohmann und Langbein) 819.
Propionylamidobenzophenon (Bischler und Barad) 973.
— äthylen im Bogheadteer (Brochet) 679.
— amidoessigsäure (Chancel) 318.
— amin, Einw. v. Oxaläther (Chancel, F.) 318. — Reinigung (Chancel, F.) 317.
— benzol, Einw. v. $AlCl_3$ (Heise u. Töhl) 404.
— bromid, normales, Bromierung (Meyer u. Müller) 611.
— chlorid, normales, Chlorirung (Meyer u. Müller) 611.
— harnstoff (Chancel) 459.
— homopiperidinsäure (Aschan) 577.
— oxaminsäure (Chancel) 318.
— piperidon (Aschan) 578.
— toluidin (Bischoff u. Mintz) 469.
Propylenglykol, Darst. (Raisonnier, L.) 452.
Propylite d. westlichen schottischen Inseln (Judd, J. W.) 934.
Proteïnmehle (Spindler, H.) 1029.
Protocatechualdehyd, Methyläther (Bertram) 767*.
Pseudo-benzole (Markownikoff) 520.
— brookit vom Aranyer Berge (Traube, H.) 375.
— brookit, zufällige Bildg. (Doss) 666.
— tropin (Hesse) 616.
Ptilolith, Konst. (Clarke) 494. — neues Vork. (Cross u. Eakins) 494.
Ptomaine ansteckender Krankheiten (Griffiths) 222. — im Harn v. an Morbus Basedowii Erkrankten (Boinet u. Silberet) 929.
Pulegon (Wallach) 828.
Pulver, Mischung (Mann) 692.
Pulvernitrometer (Horn) 265.
Pupin (Griffiths, A. B.) 536.
Pyoktaninum aureum 585. — caeruleum 585.
Pyrargyrit v. Mexiko (Busz) 665.
Pyrazolderivate (Marchetti) 210. — neue Synthese (Bischler, A.) 1068.
— reihe, Säuren (Balbiano u. Severini) 968.
Pyrazolon, neues (Farbwerke) 64*.
Pyridin (Claus) 113. — Einw. auf d. Haloide d. Kadmiums (Varet) 785.
— carbonsäuren (Weidel u. Hoff) 576. — aus Berberin (Meyer) 176.
— derivate, Darst. aus dem Lakton d. Triacets. (Collie u Myers) 363. 719. — vierfach hydrierte (Lipp) 416.
Pyrodinum 585.
Pyrogallocarbons. Farbenrkk. (Stahl) 1049.
Pyrogallol, Antimonite (Causse u. Bayard) 868.
— Konst. (de Forcrand) 462.
Pyrogallussäure, Farbenrkk. (Stahl) 1049.
Pyroxen, Verwachsung mit Feldspat (Bayley) 670.
Pyroxenisches Gestein, azurblaues, vom Flusse Gila (Merrill u. Packard) 755
Pyroxylin, Denitrifizierung (Woodman, D.) 401.

Pyrrolcarbonsäuren, Affinitätskonstante (Angeli) 714.
Pyrroldicarbonsäuren (Angeli) 716.
Pyrrolidon (Aschan) 577.
Pyrrylglyoxylsäure (Angeli) 715.

Quarz, (Kunz) 753.
— als Zersetzungsprod. d. Orthoklases vom West Cheyenne Cañon (Genth) 987.
— krystalle in Gehäusen v. Natica (Koch, A.) 1036.
— phyllit (Milch, L.) 1038.
— porphyre vom Mte. Mesma (Chelussi, J.) 934.
Quarze, pyrogene (Mügge, O.) 800.
Quecksilber, Adhäsion an Glas (Shenstone, W. A.) 36. — maßanalytische Best. (Namias, R.) 557. — Nachw. im Organismus (Ludwig, E.) 941. — Reinigen (Gooch) 696.
— anilide (Pesci) 218.
— chlorid, begrenzte Rk. gg. H_2S (Colson, A.) 1066. — toxikologische u. physiologische Experimentalunterss. (Chatelineau) 97. — Wrkg. d. Lichtes (Baker, H. B.) 205.
— chlorür, Einw. v. Cyanwasserstoff (Vitali, D.) 516.
— phosphid, krystallisiertes (Granger) 447.
— pumpe (Smith, F. J.) 241; (Hoppe-Seyler) 690.
— seifen (Micko) 119.
— zinkcyanide (Dunstan) 702.
Quittenschleim (Schulze u. Tollens) 289.

Raffinose, Verh. beim Kochen mit W. (Weisberg) 458. — Verh. in d. Prodd d. Zuckerfabrikation (Aulard, A.) 813.
Rahm, Aufsteigen (Liebig) 582. — Pasteurisierung (Lunde) 582.
Rauch, Zus. (Laktine, P.) 1052.
Reaktion, begrenzte, vom $HgCl_2$ gg. H_2S (Colson, A.) 1066. — Sandmeyer'sche Erdmann, H.) 1069.
Realgar, Vork. im Yellowstone National Park (Weed u. Pirsson) 750.
Rechtslimonen (Kwasnick) 116.
Rechtsphellandren (Wallach u. Rheindorff) 783.
Redondaphosphat (Chorley) 233.
Refraktometer, Anw. (Marpmann, G.) 420.
Refraktometrisches (Eykman, J. F.) 921.
Reinzucht d. Hefe (Bau) 764.
Resorcin, Derivv. (Ciamician u. Silber) 707. — Natriumverbb. (de Forcrand) 147.
— dithiocarbonsäure (Pribram u. Glücksmann) 574.
Respiration v. Blättern im Lichte u. Schatten (de Lamarlière) 873. — siehe: Atmung.
Retikulin (Siegfried) 747.
Rhodanaceton (Tcherniac, J.) 702. 703.
Rhamnonsäure (Schnelle u. Tollens) 514.
Rhamnose, Multirotation (Schnelle u. Tollens) 513.
Rhamnoxanthin, identisch mit Cascarin (Phipson) 829.
Rhodamine, tetraalkylierte (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 920*.
Rhodanbarium, Krystallwassergehalt (Tcherniac, J.) 649.
Rhodan-Titriermethode (Henriques) 991.
Rhodiumsalze (Wilm, Th.) 569.
Rhyolithe vom See Mien (Holst, N. O.) 880.
Ricinelaidinsäure, Stereochemie (Mangold) 155.
Ricinusölsäure, Stereochemie (Mangold) 155.
Riebeckit (Lane, Keller u. Sharples) 663.
Rieselfelder Berlins (Schweifsinger, O.) 134.
Rindfleisch, rohes (Stutzer) 336.
Ringe, geschlossene, Hydrierung (Stohmann u. Kleber) 28.
Ringnoniusbürette (Meinecke) 193.
Röhrenöfen mit Benzinfeuerung (Muencke) 857.
Roggen, Saatfurche (Brümmer) 856*.
— mehl, Nachw. v. Weizenmehl (Kleeberg) 559. — Unterscheidung v. Weizenmehl (Waage) 640.
Roheisen, Abscheidung des S (Ball u. Wingham) 598. — Best. des P (Zimmermann) 131. — Siliciumgehalt (Browne) 816.
Rohpotée (Thiel) 841.
Rohrzucker, Best. in Gemengen (Wichmann, F. G.) 135. — Aschenbest. (Neumann u. Stift) 631. — Wasserbest. (Stift, A.; Kruis, J.) 631.
Rohzuckerprodukte, Best. d. anorgan. Bestandteile (Alberti u. Hempel) 637.
Rotlaufbakterien (Petrie u. Maafsen) 534.
Rotspiefsglanzerz (Pjatnitzky, P.) 492.
Rotzkrankheit (Griffiths) 222.
Rotzkulturen (Babes, A.) 794.
Rosmarincampher (Haller, A.) 1072.
Rubidium, Chloraurate u. Bromaurate (Wells, Wheeler u. Penfield) 508. — Trihalogenverbb. (Wells, Wheeler u. Penfield) 446.
— jodat (Wheeler u. Penfield) 506.
— trihaloide (Wells, Wheeler u. Penfield) 151.
Rubin (Kunz) 754.
Rübensamen (Laskowsky, N.) 296.
Rübenvarietäten, Kulturverss. (Nowoczek, A.) 920*.
Rückflufskühler (Donath) 242.
Rumphit (Firtsch, G.) 1037.
Runkelrüben, Anbauversuche (Pitsch, O.) 590.
Rutil (Genth) 987.

Saatkartoffeln, (Brümmer) 888*.
Sabadillaalkaloide (Fischer) 747.
Saccharin, Multirotation (Schnelle u. Tollens) 513.

Saccharobacillus pastorianus (van Laer) 814.
Saccharomyces pyriformis (Ward) 226. — zwei neue Arten (Grönlund) 531.
Saccharose, Best. (Wiechmann) 309.
Säure, freie, in sauer reagierenden Metallverbb., Best. (Bettink, H. W.) 53.
— anhydride, Darst. (Verein f. chem. Industrie) 952*.
— chloride, Darst. (Verein f. chem. Industrie) 952*,
Säuren, Berechnung d. Siedepunkte (Hinrichs) 243. — fette, Abbau (Simonini) 155. — flüchtige, Best. 189. — komplexe anorganische (Kehrmann und Freinkel) 396; (Kehrmann) 449. — mehrbasische (Ostwald, W.) 65; Einw. des S (Senderens) 454. — Nachw. u. Trennung (Harrison, F.) 422. — organ., Einw. v. Kaliumpermanganat (Lumière u. Seyewetz) 453.
— zweibasische organ., elektrolytische Synthese (Brown u. Walker) 511; thermische Unters. (Massol) 148.
Säurephenole, Unbeständigkeit d. Carboxyls (Cazeneuve, P.) 406.
Safran (Vinassa) 587.
— surrogate (Vinassa) 587.
Salicylsäure (Helbing u. Passmore) 43. — Einw. d. Hitze (Graebe u. Eichengrün) 72; v. $KMnO_4$ (Lumière u. Seyewetz) 454. — Trennung v. Benzoës (Schaap)
— acetylamidophenylester, Darst. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 855*.
— ester, Rkk. (Freer, P. C.) 1018.
Salicylschwefelsäure als Reagens auf Eiweifs (Roch, G.) 187.
Salinaphtol 585.
Salipyrinum „Riedel" 585.
Salmiack, Löslichkeit mit Eisenchlorid (Roozeboom) 698.
Salol (Enert, P.) 104*.
Salophenum 585.
Salpetersäure, Best. (Arnold u. Wedemeyer) 672; (Ulsch) 701. — Einw. auf Metalle (Montemartinii, C.) 30. 313; auf Metallnitrite (Veley, V. H.) 283; auf Zink (Montemartin, C.) 35.
— eudiometrische Best. (Glaser) 424. — jodometrische Best. (Gooch u. Grüner) 548. — kolorimetrische Best. im Trinkw. (v. d. Marck, J. L. B.; Egeling, C. G.) 56. — Konzentration (Erouard) 343*. — Verh. d. salpetrigen Säure (Marchlewski, L.) 567. — Volumgewicht (Lunge und Marchlewski) 150.
Salpetersäuren, verschiedengefärbte (Marchlewski, L.) 282.
Salpetrige Säure, Best. (Ulsch) 701. — Bildg. u. Zers. (Veley) 962. — Einw. auf organ. Verbb. (Friedburg, L. H.) 46. — Verh. zu d. Salpeters. (Marchlewski, L.) 567.
Salveol (Schärges) 1033.
Salz, Roussin's (Marchlewski u. Sachs) 861.
Salze, Verhalten im Magensaft (Sansoni) 875.
Salzlösungen, Aufsteigen im Filtrierpapier (Fischer, E. u. Schmidmer, E.) 1060.
Salzpaare, Löslichkeitskurve (Roozeboom) 698.
Salzsäure, Best. im Mageninhalte (Langermann) 182; (Geigel u. Abend) 801; (Kossler) 806. — freie, Günzburg'sche Probe (v. Mierzynski) 55.
Samen v. Hyoscyamus (Van Wisselingh, C.) 1076. — Wrkg. des elektr. Stromes a. d. Wachstum (Leicester, J.) 1021.
Sand, Best. im Boden (Tschaplowitz, F.) 1047. — d. niederländischen Dünen (Retgers) 980.
Sandwicke (Kühn, J.) 625.
Santelöl, Fälschung (Mesnard, E.) 371.
Santonin, Reduktionsprodd. (Grassi-Cristaldi) 530. 834.
Santonon (Grassi-Cristaldi) 531.
Santonone, Einw. v. HCl (Grassi-Cristaldi) 871.
Santononsäure (Grassi-Cristaldi) 530.
Sapocarbol (Kronacher) 118.
Saponinsubstanzen, Vork. u. Nachw. im Pflanzenkörper (Hanausek, T. F.) 633.
Saprol 585; (Kronacher) 118; (Nördlinger) 580; (Laser, H.) 727.
Sarkosin (Schmelcher) 645.
Sauerstoff, Atomgewicht (Leduc, A.) 502. — Ausscheidung bei der Assimilation (Crato) 620. — Diffusion in W. (Ducan Hoppe-Seyler) 774. — elektrische Darst. (Habermann) 197. — Fabrikation (Fanta, F.) 136; (Webb u. Rayner) 983*. — Gewinnung aus atmosphärischer Luft (Parkinson, J. H.) 768*; (Lawson) 1015*.
— zehrung in d. Geweben (Bernstein, J.) 249.
Schafmilch (Besana, C.) 876.
Schaumkalk bei Jena (Schillbach) 378.
Schichtenbildung d. Lsgg. v. Salzen (Linebarger, C. E.) 439.
Schiefs-baumwolle, Analyse (Sanford) 547. — Best. des Ca u. Mg (Schjerning) 425.
— pulver, Theorie (Nickel, E.) 283.
Schimmeln tierischer u. pflanzlicher Stoffe (Nessler, J.) 793.
Schlacke, Best. im Schmiedeeisen (Barrows u. Turner) 268. 553. — von metallischem Aussehen (Chorley) 232.
Schlacken, Best. d. Schwefels (Torrey) 265.
Schlamm aus Abwässern, Behandlung (Adeney, W. E.) 766*.
Schlempenmilch, Zus. u. Wert (Ohlsen) 803.
Schmalz, Best. d. unverseifbaren KW-verbb. (Stoeder) 560. — s. Schweineschmalz.
Schmelzpunkte v. Gemengen (Miolati, A.) 346.
Schmiedeeisen, Best. d. Schlacke (Barrows u. Turner) 268. 553.

Schmieröle, Veränderung (Holde) 684.
Schmutz-wässer (Candy) 982*.
— wasserschlamm (Wilson) 982*.
Schnecken, Blut (Griffiths) 835.
Schneeberg bei Mayrn, Erzlagerstätte (v. Elterlein, A.) 126.
Schnellgerben (Zwillingen) 1088*.
Schutzimpfung v. Tieren gg. Cholera asiatica (Brieger u. Wassermann) 878.
Schwefel v. Bassick (Busz) 666. — Best. (Norton u. Smith) 181; (Treadwell, F. P.) 545; im Eisen (Blum; Eastwick) 423; in Eisen und Stahl (Thörner) 131; nach Eschka (Hundeshagen, F.) 543; in Kohlen u. organischen Körpern (Hempel) 543; in Pyritabbränden (Lunge, G.) 544; Schlacken (Torrey) 265; durch Schmelzung (van Leeuwen, J.) 757; nach verschiedenen Methoden (Clymer, L. S.) 544. — chem. Zerlegbarkeit (Gross, Th.) 775. — v. Conil (Busz) 666. — Jodide (Mac Leod, H.) 567. — kolorimetrische Best. nach Wiborgh (Babbitt, H. C.) 547. — v. Mils (Busz) 665. — v. Boisdorf (Busz) 665. — unlöslicher (Schmitz-Dumont, W.) 731. — Vork. im Yellowstone National Park (Weed u. Pirsson) 750. — weicher (Gal, J.) 105.
— aluminium, Bildg. (Buscherer) 507.
— bergwerk v. Altavilla Irpina (Deecke) 301. — harnstoffe, Verh. im tierischen Körper (Lange, K.) 487.
— säure, an Alkalien gebunden, volumetrische Best. (Cherix, C.) 181. — Amid u. Imid. (Traube, W.) 648. — Bild. durchbrennendes Steinkohlengas (Pŕiwoznik) 732. — Gewichtsanalyse (Ripper, M.) 628. — Konzentration (Kretschmar) 984.⁰ — Konzentration in Glasretorten (Lüty, F.; Lunge, G.) 596. — maßanalytische Best. in schwefelsauren Salzen (v. Asbóth, A.) 265.
— — anhydrid (Weber, R.) 105.
— verbb., organische (Béhal u. Desgrez) 321; (Delisle u. Schwalm) 900.
— wasserstoff, Einw. auf d. Organismus (Lehmann, K. B.) 99.
— — vergiftung (Uschinsky) 800.
— — wasser, Aufbewahrung (Salazar u. Newmann) 149.
Schweflige Säure, Einw. auf Oxysalze (Hodgkinson und Young) 890. — Gewinnung (Hall) 686*.
Schweine-rotlauf (Petri und Maafsen) 534.
— schmalz, Analyse (Goske) 945; (Amthor, K. u. Zink, J.) 1050. — Prüfung (Dieterich, E.) 274. s. Schmalz.
— seuche (Petri u. Maafsen) 535.
Schweifs, Reaktion (Heufs, E.) 799.
Schwerspat aus Missouri (Luedeking u. Wheeler) 667.
Schwimmblase d. Fische (Bohr) 335.
— blasengase (Hüfner, G.) 91.
Scopolamin (Schmidt, E.) 47. 721; (Hesse) 529.
Sebacin-nitril (Phookan u. Krafft) 352.
— säure, derivv. (Phooken u. Krafft) 325.
Sedatin 585.
Seewasser, Zus. (Gibson, F.) 732.
Seife, Analyse (Deiss, E.) 949. — Best. des Natrons (Low) 851; v. W. u. freiem Fett (Wilson, J. A.) 949. — Darst. unter Anw. v. Mineralöl (Cathrein, J.) 951*.
Seifen-industrie, Fortschritte (Holde) 683.
— lösung, Anw. zur Desinfektion (Kohlmeyer) 836.
Seneciosäure (Shimoyama) 646.
Sesamöl, Erkennung (Villavecchia und Fabris) 673; (Ambühl, G.) 808.
Sesquiterpene (Wallach u. Walker) 782.
Sicherheitslampe (Clowes, F.) 21. 193.
Siderit (Katzer) 843.
Siedepunkte d. Alkohole u. Säuren, Berechnung (Hinrichs) 243. — anorganischer Halogenverbb. (Freyer u. Meyer) 563. — endsubstituierter Verbb. (Hinrichs, G.) 147. — substituierter Verbb., Berechnung (Hinrichs) 243.
— punktskurven (Hinrichs, G.) 696.
Sigterit (Tenne) 261.
Silber, Abscheidung (Bohm) 431*. — allotropes (Oberbeck, A.) 152; Verh. gg. den elektr. Strom (Oberbeck, A) 1065. — Best. kleiner Mengen in unedlen Metallen (Whitehead) 426. — Doppelhaloide (Wells, Wheeler u. Penfield) 509. — Gewinnung (French u. Stewart) 687*. — kolloidales (Schneider, E. A.) 36. — Scheidung (Warren) 759.
— chlorid, Wrkg. d. Lichtes (Baker, H. B.) 702.
— erz, neues (Warren, H. N.) 493.
— glanz (Genth) 986.
— haloidmolekül, Sprengung durch mechanische Kraft (Lea, M. C.) 153.
— hemisulfat (Lea, M. C.) 822.
— oxyd, Entwässerung (Lea, M. C.) 610.
Silicium in Gießereiroheisen (Browne) 816. — Zustand im Flußeisen (v. Jüptner) 734.
— chlorid, Darst. (Warren) 568.
— tetrachlorid (Rauter, G.) 284.
Sjögruvfit (Igelström) 670.
Skorodit v. Löllingit (Busz) 665.
Skutterudit (Thaddeef) 375.
Smaltin (Thaddeef) 375.
Sobrerol (Miers u. Pope) 350.
Sodalithe (Thugutt) 594.
Sodalith-gruppe (Thugutt) 884.
— Pyroxen-Sanidinit v. St. Elma (Dell' Erba, L.) 1036.
Soda-rückstände, Behandlung (Ellerhausen, F.) 278*.
— staub, Schädlichkeit auf d. Vegetation (Bömer, Haselhoff u. König) 99.
Solanaceenalkaloide (Hesse) 527.
Soldatenbrot (Maljean) 223.

Solutol 585 (Kronacher) 118; (Schaerges) 1033.
Solutole (Hammer) 77.
Solveol 585; (Hammer) 77; (Kronacher) 118.
Somnal 585.
Sorbit, Vork. in Prodd. der Zuckerfabrikation (v. Lippmann, E.) 1068.
Sordawalit (Thugutt) 886.
Sozal (Schaerges) 587.
Spanischfliegenpflaster (Dieterich, E.) 373.
Sparstoffe (Uffelmann) 1024.
Sparteïn (Peratoner, A.) 578.
Speichel, Einfluſs a. d. Magenverdauung (Biernacki, E.) 1027. — Mikroorganismus (Flocca) 75.
Spermin, physiologische Wrkg. (Poehl, A.) 489. — Reaktionen (Duclaux) 489. 1027. — Rolle bei Oxydationen (Pöhl, A.) 876.
Spermolepis (Heckel u. Schlagdenhauffen) 529.
Spiegeleisen, Best. des Mn (Bastin) 642.
Spiritusbunsenbrenner (Barthel, G.) 436.
Sputum, Desinfektion bei Lungentuberkulose (Kirchner) 661. — Sedimentieren (Gärtner) 772.
Stachyose, Best. in Wurzelknollen von Stachystuberifera (v. Planta u. Schulze) 736.
Stärke, Best. (Guichard) 558. — Einw. d. Diastase (Schiffer) 825; v. H_2O_2 (v. Asbóth) 867. — Fixierung v. Jod (Rouvier, G.) 163. — lösliche (v. Asbóth) 868. — Oxydations- prod. (Petit, P.) 164. — Umwandlungsprodd. (Lindner) 532. — Verdauung (Grierson, G. A.) 1025.
— cellulose (v. Asbóth) 867.
— mehl, Best. in d. Kartoffeln und in d. Handelsstärke (Baudry) 639.
Stahl, Analyse (Rothe) 556. — Best. des Al (Schöneis) 132; (Rozycki, P.) 1047; des C (Tropenas u. Wells) 766*; des Cr (Clark) 425; des P (Zimmermann) 131; (Handy) 185; (Wdowiszewski, H.) 56; des S (Thörner) 131. — Darst. aus Roheisen (Höfer, H.) 598. — Unters. (Schneider, L.) 759.
Stativ (Gooch) 695.
Stearolsäurephenylhydrazid (Holt) 736.
Steinkohlen, Destillation, Wärmeverbrauch (v. Jüptner, H.) 679. — Heizkraft) Scheurer-Kestner) 605.
— gas, Unreinheiten (Fairley, T.) 239. — Siebe: Leuchtgas.
— teeröl, Emulsion, als Ersatz f. Kreosot (Delahousse) 1035.
Steinsalz von Deésakna (Loczka) 493. — von Starunia, Tetrakishexaëder (Pelikan) 933.
Stempelfarbe f. Fleischwaren (Krawutschke, C.) 280*.
Stephanit (Genth) 986.
Sterilisationsflasche (Petri u. Maassen) 534.
Sterilisierapparat (Mehler) 119.
Sterilisierung v. Injektionsfll. (Marpmann) 227. — v. Nährböden (Wollny) 225.
Stickoxyd, Einw. auf Metalle und Metalloxyde (Sabatier u. Senderens) 202. 203. — Verh. in höherer Temperatur (Emich, F.) 568.
Stickoxydul, Darst. (Smith u. Elmore) 766*.
Stickstoff, ammoniakalischer, Fixierung durch Stroh (de Vogüé) 589. — atmosph., Fixierung durch Mikroben (Berthelot) 1020. — Ausscheidung im Harne (Gumlich) 93. 537. — Best. (Edwards, V.) 56. 131; nach E. Boyer (Arnold u. Wedemeyer) 671; im Harn (Arnold u. Wedemeyer) 757; nach Kjeldahl (Lawes, E.) 628; (Winton jun.) 991; (Arnold, K. u. Wedemeyer, K.) 1045; in Milch u. Milchprodd. (Carcano) 56; in Nitraten (Arnold und Wedemeyer) 672; in Nitraten u. Nitroderivv. (Chenel, L.) 184; in Nitrocellulose (Lunge, G.) 55; in organ. Körpern (Stock, W. F. K.) 182. 547; (Blau, F.) 266; im Steinkohlengas (New) 184; nach W. F. K. Stock (Skertchly) 993. — brennender (Crookes, W.) 202. — Diffusion in W. (Duncan und Hoppe-Seyler) 774. — im Kohlengas (Davis) 342. — Oxydation durch elektrische Funken (von Lepel, F.) 150. — Substitutionen (Matignon, C.) 65. — Umsatz bei plötzlicher Entziehung u. Vermehrung des Futtereiweiſses (Gabriel, S.) 1084.
— ausscheidung beim Menschen (Formanek) 367.
— frage (Petermann, A.) 880.
— verbindungen, stereoisomere, Konfiguration u. Affinitätsgröſsen (Hantzsch und Miolati) 641.
— wasserstoffsäure (Thiele) 68. 403. — Bildungswärme (Berthelot u. Matignon) 924. — Synthese (Wislicenus, W.) 314.
Stilbenreihe, isomere Umwandlungen (Sudborough, J. J.) 363.
Stöchiometrie der Lsgg. (Jäger, G.) 390.
Stracchino, Fälschungen (Billitz) 103.
Strahlsteinschiefer (Dathe, E.) 935.
Streptokokken, Mischkulturen (v. Schreider) 724.
Streptococcus erysipelatis (Kirchner) 225. — longus (Behring) 722. — pyogenes (Kirchner) 225.
Strontian, Best. (Reinhardt) 812.
— nephelin (Thugutt) 884.
Strontium, Nachw. in Ggw. von Calcium (Mac Elroy u. Bigelow) 424. — Trennung und Nachw. (Browning) 552.
— nitrid (Maquenne) 204.
— phosphate (Barthe, L.) 151.
Strophanthin (Hartwich) 837.
Strophantus-öl (Hofmann, J. J.) 1033.
— samen (Hartwich) 837.
Strychnin, Vork. (Flückiger) 578.
Stubenstaub (Maljean) 223.

Stutenkäse (Sartori, G.) 369.
Styracol 585.
Styron 585.
Suberin (Van Wisselingh) 516.
Sublimierapparat (Hertkorn) 195.
Substitution in der aliphatischen Reihe (Meyer u. Müller) 611.
Succinimidin (Fock) 351.
Succinyl-bernsteinsäureester (Muthmann) 644.
— phenylhydrazid (Michaelis u. Hermens) 780.
— phenylmonohydrazid (Michaelis u. Hermens) 781.
Sulfaminol 585.
Sulfamintoluylsäure (Weber) 171.
Sulfarsensäure, Trennung v. d. Sulfoxyarsens. (Mac Cay) 672.
Sulfate, Einw. v. trockenem Ammoniakgas (Hodgkinson und Trench) 961. — maßanalytische Best. im Trinkwasser (Vitali) 938.
Sulfide, lösliche, maßanalytische Best. (Vitali, D.) 55.
Sulfitverfahren chem. Vorgänge (Harpf, A.) 1053.
Sulfo-carbanilphenylendiamin (Gucci) 868.
— cyanresorcin (Darzens u. Dubois) 320.
— ferrite (Thugutt) 885.
— phosphoryl-phenylhydrazid (Michaelis u. Oster) 360.
— — tolylhydrazid (Michaelis u. Oster) 360.
— toluylsäureimid (Weber) 171.
Sulfoxyarsensäure, Trennung v. d. Sulfarsens. (Mac Cay) 672.
Sulfonal 585. — physiologisches Verhalten (Smith, W. J.) 490. — physiologische Wirkg. (Gunning) 623. — therapeutische Wirkg. (Schäfer) 660.
Sulfon-dibuttersäure (Blank) 897.
— fluoresceïn (Blackshear, Ch. C.) 1019.
— phtaleïne (Blackshear, Ch. C.) 1019.
— säureester (Krafft u. Roos) 357.
Sulfonierung durch Ammoniumdisulfat (Lachaud u. Lepierre) 829.
Superphosphate (Jähne) 120. — Fabrikation (Girard, A. Ch.) 1076.
Sycocerylalkohol (Rennie, E. H. u. Goyder, G.) 1020.

Tamarugit (Schulze) 377.
Tabak, Anbau u. Behandlung (Nessler, J.) 297. — Best. d. Nikotins (Pinette) 560.
— chemie, Gebiete (Kissling, R.) 606.
— rauch (Abeles u. Paschkis) 230.
Tannin, Best. (Fleury, G.) 61. — Farbenrkk. (Stahl) 1049.
— lösungen, Schutz vor Gärung (Crowther, W. u. J.) 767*.
Taumellolch, wirksame Bestandteile (Hofmeister) 657.
Technische Notizen aus Italien (Walter) 1016*.
Tellur, Dichtebest. (Přiwoznik) 962. — gediegen (Koch, A.) 1036.
Temulentinsäure (Hofmeister) 658.
Temulin (Hofmeister) 657.
Tennantit (Penfield u. Pearce) 376.
Terephtalsäureamidjodid (Biltz) 782.
Terpene (Brühl, J. W.; Wallach) 174. 290. 291. 413. 414. 782. 783. 827. — Gewinnung aus Harzen (Wallach u. Rheindorff) 783.
Terpentinöl, amerikanisches (Long, J. H.) 174. — Nachw. im Harzöl (Zune, A. J.) 1051.
Terpineol (Kwasnick) 116.
Tesseralkies aus d. Alpen (Staudenmaier, L.) 493.
Tetanus, Heilverss. (Kitasato, S.) 661.
— virus (Schwarz, R.) 227.
Tetra-äthyldiamidoarsenobenzol (Michaelis u. Rabinerson) 361.
— alkyldiamidodioxydiphenylmethan (Leonhardt, A. & Co.) 888*.
— benzyloxamid (Hammerich) 170.
— chlorkohlenstoff (Eckenroth, H.) 106.
— chromsäure (Schmidt) 892.
— decylacetylen (Krafft u. Reuter) 397.
— hydro-benzole (Markownikoff) 212.
— — methylpyridin (Lipp) 417.
— — naphtalinphenol (Königs und Mai) 707.
— — naphtalinanisol (Königs u. Mai) 707.
— — pyridin (Wolffenstein) 792.
— — terephtalsaures Barium (Muthmann) 648.
— — terpen (Markownikoff) 211.
— — thiochinazolin (Busch) 720.
— — toluchinon (Pinkus) 712.
— kaidekametaphosphat (Tammann) 33.
— methyl-äthylen, Synthese (Kondakoff) 571.
— — ammonium (Dobbin u. Walker) 571.
— — diamido-arsenobenzol (Michael und Rabinerson) 361.
— — — benzidin (Lauth) 110.
— — — benzophenon, thermische Unterss. (Vignon) 566.
— — — diphenylmethan, thermische Unterss. (Vignon) 566.
— — homoindaminthiosulfonat (Bernthsen) 969.
— — phenylendiamin (Woldenberg) 710.
— nitroditolylphenylendiamin (Nietzki u. Rehe) 971.
— oxy-aurindicarbonsäure (Caro) 744.
— — benzophenon (Graebe und Eichengrün) 73.
— — naphtylphenylketon (Graebe und Eichengrün) 73.
— phenylthiodisulfosemicarbazid (Ruhl) 361.
— thiodichlordisalicylsäure, Darst. (v. Heyden Nachf.) 1014*.
— tolyloxamid (Hammerich) 170.
— vinylpyridin (Karau, G.) 745.

Tetrazofarbstoffe aus d. Diamidonaphtalin-β-disulfos. (Cassella & Co.) 279*.
Tetrazolazodimethylanilin (Thiele) 403.
Tetrazon (Minunni) 910.
Tetronal 585. — therapeutische Verwendung (Schäfer) 660.
Thallin (Pinkus) 712.
Thallium, maßanalytische Best. (Sponholz) 994.
Thallochlor (Tschirch) 80.
Thee, erschöpfter (Hanausek) 584. — Wert u. Theïngehalt (Waage, Th.) 812.
Thenardit, Pseudomorphose nach Glaubersalz (Pelikan) 932.
Thenoylbrenztraubensäure (Angeli) 716.
Theorie, chemische, auf physikalischer Grundlage (Jaumann, G.) 564.
Thetincarbonsäuren (Delisle, A.) 648.
Thienylsynketosäure, Oxydation (Hantzsch u. Miolati) 642.
Thio-amide, Einwirkung d. Äthylendiamins (Forssel) 322.
— carbimide, Verbb. mit Aldehydammoniaken (Dixon) 403.
— chinazoline, Synthese (Busch) 720.
— cumazon (Paal u. Laudenheimer) 899.
— dibutyramid (Blank) 897.
— formanilid (Nef) 476.
— harnstoff (Carrara, G.) 39. — Verbb. mit Aldehydammoniaken (Dixon) 403.
— harnstoffe (Werner, E. A.) 39. — substituierte (Dixon, A. E.) 478; Isomerie (Dixon, A. E.) 173.
— semicarbazide, stereoisomere (Marckwald, W.) 911.
— tolyl-lävulinsäure (Delisle u. Schwalm) 901.
— — propionsäure (Delisle u. Schwalm) 900.
Thiol 585.
Thiolinsäure 586.
Thionyl (Béhal u. Desgrez) 321.
— äthylenphenylhydrazon (Michaelis und Ruhl) 360.
— äthylphenylhydrazon (Michaelis u. Ruhl) 360.
— benzylphenylhydrazon (Michaelis u. Ruhl) 360.
— chlorid (Michaelis u. Ruhl) 359.
— isobutylphenylhydrazon (Michaelis und Ruhl) 360.
— methylphenylhydrazon (Michaelis u. Ruhl) 360.
— naphtylhydrazon (Michaelis u. Ruhl) 360.
— phenylhydrazon (Michaelis u. Ruhl) 359.
— thioanilin (Ruhl) 361.
— thiophenylhydrazon (Ruhl) 361.
— tolylhydrazon (Michaelis u. Ruhl) 359.
Thiophen-aldehyd, Oxime (Goldschmidt u. Zanoli) 705.
— dijodid, bakteriologisches Verb. (Spiegler, E.) 723.
— synaldoxim (Goldschmidt u. Zanoli) 706.
Thiophenylhydrazin (Ruhl) 361.
Thomasschlacke (v. Reis, M. A.) 120. — Best. d. Kalks (Holleman) 939. — Wertbest. (Förster, O.) 938.
Thon, Best. im Boden (Tschaplowitz, F.) 1047.
Thonerde, Best. in Mineralphosphaten (Mariani u. Tasselli) 673. — Fällung bei Ggw. v. Lithiumsalzen (Sponholz, K. u. E.) 994.
— phosphat, Best. (Glaser, C.) 758.
Thuja-ketonsäure (Wallach) 828.
— ketoximsäure (Wallach) 828.
— öl, Bestandteile (Wallach) 827.
Thujon (Wallach) 828.
Thujonamin (Wallach) 828.
Thymol (Kehrmann, F.) 70. — im äth. Öle v. Mosula japonica (Shimoyama u. Ono) 618.
— glykuronsäure (Blum, F.) 173.
Tiefseeablagerungen (Murray u. Renard) 886.
Tiegel, Gooch'scher (Paul, Th.) 1047.
Tiglinsäure, Bromadditionsprodd. (Wislicenus) 965.
Tinte zur Reproduktion nach dem Vervielfältigungsprozeß (Sherwood, W.) 431*.
Titrierapparat (Le Roy) 991. — mit automatischer Einstellung des Nullpunktes (Krawczynski) 991.
Tokaj-Eperieser Gebirgskette (Szadeczky, J.) 379.
Tolamidjodid (Biltz) 781.
Tolidin-disulfonamid (Helle) 479.
— disulfosäure (Helle) 478.
Toluidin, Eigenschaften (Rosenstiehl, A.) 408.
Toluido-cinnolin (Busch u. Klett) 720.
— essigsäure (Bischoff und Hausdörfer) 467. — Derivv. (Bischoff u. Hausdörfer) 466.
— — äthylessigester (Bischoff und Hausdörfer) 466.
— isobuttersäuren (Bischoff u. Mintz) 470.
— normalbuttersäure (Bischoff u. Mintz) 469.
— propionsäure (Bischoff u. Hausdörfer) 468.
Toluol-azo-carbonsäure (Paal, C.) 1071.
— — cyancampher (Minguin) 416.
— — jodnitromethan (Russanow) 735.
— sulfonsäureäthylester (Krafft u. Roos) 857.
Toluräsuren (Schmelcher) 645.
Toluyl-amidosulfosäure (Weber) 171.
— antialdoxim (Dollfus) 324.
Toluylen-diamin (Nietzki u. Rehe) 971.
— phtalamidon (Bistrzycki und Cybulski) 322.
Tolyl-alanin (Bischoff u. Mintz) 471.
— cyanid (Nef) 476.
— diphenylacetohydronaphtazoniumhydroxyd (Kübel) 710.
— difurylnaphtodihydrochinoxalin (Büscher) 711.
— glycin (Bischoff u. Hausdörfer) 466. 467.
— glykokoll (Bischoff u. Hausdörfer) 467.
— hydrazobenzoësäure (Paal, C.) 1071.
— imidazol (Marckwald) 472.

Tolyl-imidazolylmerkaptan(Marckwald)372.
— imidodiessigsäure (Bischoff und Hausdörfer) 466.
— indazol (Paal, C.) 1071.
— isocyanid (Nef) 476.
— naphtylendiamin (Kübel) 710.
— phenylthiosemicarbazid (Marckwald)912.
— senföl (Nef) 476.
— tetrahydroketochinazolin (Busch) 720.
Topase, im Gebiete d. Orenburgschen Kosaken (v. Jeremejeff, P.) 377.
Torf, Behandlung (Rischgitz) 984*.
Torulaart, neue (Grönlund) 531.
Toxalbumine, Auftreten beim Menschen (Brieger u. Wassermann) 927.
Toxopepton (Scholl) 795.
Trachyte, ungarische (Schafarzik, F.) 378.
Trachytgebiet von Roccastrada (Matteucci, R. V.) 1038.
Trägheitsmoment (Hinrichs, G.) 147.
Trappistenkäse, bosnischer (Adametz, L.) 103.
Trauben-beeren v. amerikanischen Reben, Harz- u. Wachsgehalt (Seifert, W.) 604.
— zucker, Nachw. im Blute (Pickardt) 809.
Trefusia 586.
Tri-acipiperazine (Bischoff) 975.
— amido-azobenzol (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 1087*.
— — propan (Gabriel u. Michels) 897.
— — trinitrobenzol, symmetrisches, Reduktion (Palmer) 465.
— benzamid (Jaffé) 901.
— brommononitrobenzol (Jackson u. Bentley) 459.
— chloracetonitril, polymeres (Tscherven-Iwanoff) 512.
— chosanthin (Tschirch) 80.
— chromsäure (Schmidt) 892.
— cyanidbildung (Eitner u. Krafft) 362.
— jodmetakresol (Goldmann) 836.
— metaphosphate (Tammann) 31.
— methyl-äthylidenmilchsäure, Einw. von Schwefels. (Schindler) 571.
— — äthylen, Synthese (Kondakoff) 570.
— — hydrastylammoniumjodid (Freund) 789.
— — sulfin (Dobbin u. Walker) 571.
— methylen (Brühl, J. W.) 318.
— — chlorobromid, Derivv. (Blank) 897.
— — chlorbromid, Einw. auf aromatische Amine und Amide (Pinkns) 712.
— — glykolditolyläther (Blank) 898.
— nitrophenylendimalonsäureester (Jackson u. Bentley) 464.
Trink-branntweine, Zus. (Windisch, K.) 601.
— wässer, Best. d. Nitrate (Ulsch) 702.
— wasser, Best. d. Salpeters. (v. d. Marck, J. L. B.; Egeling, C. G.) 56. — Härtebest. (Partheil) 626. — mafsanalytische Best. d. Sulfate (Vitali) 938. — Nachw. d. Cholerakeims (Siedler) 924. — Nachw. d. organ. Substanzen (Laves, E.) 130.
Trional als Hypnoticum (Böttiger) 927. — therapeutische Verwendung (Schäfer) 660.
Trionol 586.
— oxybenzophenon (Gräbe u. Eichengrün) 73.
— oxystearinsäuren, Stereochemie (Mangold) 155.
— phenyl-methan, Darst d. Leukobasen (Société Anonyme etc.) 191*.
— — — farbstoffe (Casella, L. & Co.) 191*; (Farbenfabriken) 1056*.
— thiosemicarbazid (Marckwald) 912.
— phtalimidopropan (Gabriel u. Michels) 897.
— thionat, Bildg. (Spring, W.) 29.
Trisazofarbstoffe (Farbenfabriken) 192*. 279*. — aus γ-Amidonaphtosulfosäure (Casella & Co.) 1086*.
Tropacocaïn (Chadbourne) 747.
Tropidsäure (Hesse) 528.
Truxilline (Liebermann, C.) 1074.
Tuberkelbacillen (v. Ketel, B. A.) 795. — Einw. v. hohen Temperaturen (Forster) 926. — Nachw. im Auswurf (Kaufmann, P.) 619.
Tuberkulinbehandlung tuberkulöser Meerschweinchen (Kitasato, S.) 662.
Tuberkulose, Sputumdesinfektion (Kirchner) 661.
Türkischrotöl (Wilson) 341.
Tuff, campanischer (Deecke) 302.
Tumenol 586.
Turacin (Church, A. H.) 88.
Turbine (Muencke) 857.
Typhus, Übertragung durch Bier (Weyl) 794.
— bacillen (Weyland) 330. — Einfluſs d. Weines (Pick) 725. — pathogene Wirkung auf Tiere (Petruschky, J.) 662. Reinkultur im Brunnenw. (Kotz) 533. — Toxine (Bitter, H.) 662. — in d. Trinkwässern (Martin, G.) 98.

Über-führungszahlen (Bein, W.) 27.
— molybdäns., Bildungswärme (Péchard, E.) 449.
— schwefelsäure (Löwenherz, R.) 149.
Ulexin (Partheil) 832.
Umwandlungsintervalle (Meyerhoffer, W.) 346.
Universalwassermotor (Muencke) 857.
Urämie, Intoxikation (v. Limbeck, R.) 661.
Uramidochlorphenylsulfonpropionsäure (König) 160.
Uranpecherz, neue Analysen (Hillebrand, W. F.) 751. — aus d. Pribramer Bergbaue (Sternberger, Th.) 842.
Urethan, Derivv. (Andreocci) 69.
— tolyloxamsäuren (Schiff u. Vanni) 215.
Uroerythrin (Zoja) 748.
Urothiomalsaures Ammon (Fock) 351.

Vady Atrun (Sickenberger) 988.
Vakuumapparat (Schulze u. Tollens) 289.
Valerianeencamphol (Haller, A.) 1072.
Valerolaktondicarbonsäure (Michael und Tissot) 866.
Vanadin (Kyle) 937.
— säure, Best. (Rosenheim u. Friedheim) 59.
Vanillidenamidobenzylalkohol (Paal und Laudenheimer) 899.
Vanillin, Darst. (Bertram) 767*; (Haarmann u. Reimer) 768*.
— anilid (Fock) 351.
Vanilloylcarbonsäure (Haarmann u. Reimer) 768*.
Veratrinreaktion, Weppen'sche (Laves) 132.
Verbrennung, flammenlose, v. natürl. Gase (Cabot, G. L.) 1067.
Verbrennungsofen mit Benzinfeuerung (Muencke) 857. — neuer (Fuchs, F.) 693.
— wärmen, gechlorter Verbb. (Berthelot u. Matignon) 565. — organ. Verbb. (Stohmann, F.) 819.
Verdampfen im Vakuum (Schulze und Tollens) 561.
Verdampfungsgeschwindigkeit (Phookan, R. R.) 564.
Verdampfungshöfe (Lehmann) 346.
Verdaulichkeit der Eiweifsstoffe (Stutzer, A.) 1026.
Verdauung, Einfluſs des Speichels (Biernacki, E.) 1027. — peptische (Hehner, O.) 1026. — d. Stärke (Grierson, G. A.) 1025.
Vergiftung durch Atropin (Rudolph) 800. — durch Bilsenkraut (Rudolph) 800. — durch H_2S (Uschinsky) 800.
Verschnittweine, Extraktbest. (Frühling) 271; (Lange) 560. — Zollbehandlung 603.
Verwitterung, subaërische (Russell, J. R.) 935.
Vesbium (Phipson, T. L.) 130.
Vicia sativa, Keimlinge, stickstoffhaltige Bestandteile (Schulze) 797.
Volumeter (Müller) 433.
Volumgesetz (Leduc) 314.
Vorlesungs-apparate (Fiumi, J.) 21.
— versuch (Habermann) 195; (Freer) 392.

Wachs, Best. d. unverseifbaren KW-verbb. (Stöder) 560.
Wägebürette (Ripper) 194.
Wärme, spezifische, der Atome (Hinrichs, G.) 696; v. Kochsalzlsgg. (v. Strombeck) 731.
Wage mit Gewichtsauflegungsvorrichtung (Stift, A.) 856*.
Wandfeuchtigkeit, Best. (Emmerich, R.) 98. 230.
Wanikagift (Hartwich) 837.
Waschapparat (Habermann) 198.
Wasser, Analyse (Wanklyn, J. A.) 540. 626. — Algenvegetation (Bokorny, Th.) 80. — für Dampfkessel, Unters. (Schreib) 677. — dest., Kohlensäuregehalt (Siedler, P.) 107. — direkte Oxydation organ. Substanz (Mason u. Hine) 803. — eisenhaltiges, Veränderungen (Parmentier, F.) 383. — Färbung (Hazen) 541. — Filtration durch Steinfilter (v. Esmarch, E.) 97. — Gutachten (Fischer, F.) 876. — keimfreies, Gewinnung (Babes, V. u. A.) 619. — vom Niagarafluſs, sonderbare Rk. (Gudeman, E.) 732. — Oberflächenspannung (Weinberg, B.) 442; (Lehnstein, Th.) 861. — Wärmeausdehnung (Puschl, C.) 281. Zus. (Leduc) 314.
Wasser-bakterien, Verteilung in groſsen Wasserbecken (Karliński) 620.
— dampfabgabe (Nothwang) 281.
— entziehung, Folgen (Nothwang, F.) 251.
— gas (Trillich) 680. — Darst. (Longsdon) 1013*. — gesundheitsschädliche Wrkgg. 580.
— glas zum Aufkleben v. Etiketten 1013.
— leitungswasser, Königsberger (Laser, H.) 618.
— luftpumpe (Hugershoff, F.) 769.
— motor (Muencke) 857.
— stoff, Umsatz mit Chlor und Sauerstoff (Harker, J. A.) 439. — Verh. zu Blei u. anderen Metallen (Neumann u. Streintz) 643.
— — superoxyd, Molekulargewicht und Brechungsvermögen (Carrara, G.) 505. — Nachw. (Denigès) 557.
— untersuchung, bakteriologische (Migula, W.) 54. 304; (Dahmen, M.) 224; (Siemens) 796.
— versorgung (Fränkel, C.) 1082.
Wein aus Algier (Cronheim) 604. — Analyse (Schmidt) 1009. — Best. d. Äpfels. (Manseau) 308; d. Chlors (Seifert) 56; d. Extraktes (Frühling) 271; d. Glycerins (Lecco) 428; (Baumert) 634; d. Weinsteines (Ackermann) 761. — Erkennung v. denaturiertem Sprit (Portele, K.) 675. — mit Fleischextrakt (Van Hamel Roos) 583. — Umschlagen (van Laer) 814.
— analyse, gerichtlich-chemische (Bornträger, A.) 271.
— farbstoff, Best (Sostegni) 674.
— hefe (Forti, D. C.) 141; (Jacquemin) 234; (Kayser, E.) 1052.
— säure, Anwesenheit von metallischem Blei (Guillot) 119. — Best. (Sostegni) 674. — Darst. aus Stärke, Dextrin oder Fruchtzucker (Naquet, A.) 952*. — Einw. v. $KMnO_4$ (Lumière u. Seyewetz) 454. — Einw. des S (Senderens) 454.
— — äther (Freundler, P.) 866.
— statistik für Deutschland (Barth, M.) 189.
— stein, Best. in Süfsweinen (Ackermann) 761.
Weine, Best. d. Extraktes (Lange) 560. — italienische (Kulisch, W.) 603. — Unters.

in Hamburg (Niederstadt) 308. — Veredelung (Jacquemin) 234.
Weinstock, Anforderungen an den Boden (Müntz, A.) 797.
Weizen, Entwicklung (Hébert) 295. — Nachreife (Hotter) 332.
— anbauversuche (Breustedt) 888°.
— mehl, Nachw. im Roggenmehl (Kleeberg) 559. — Unterscheidung v. Roggenmehl (Waage) 640.
Wetzsteine v. Arkansas (Griswold) 845.
Whartonit (Emmens) 754.
Wichtisit (Thugutt) 886.
Wills-Zinndistrikt (Murrey, A. F.) 381.
Wincarnis (Van Hamel Roos) 583.
Wismutlegierungen, Erniedrigung des E. (Heycock, C. T. u. Neville, F. H.) 1061.
Wolfram, Einw. auf Lagg. v. Silber, Gold u. anderen Metallen (Smith) 285.
Wollastonit (Katzer) 843.
Würzeextrakt, Zus. (Weibel, L.) 815.
Würzen, Trennung und Best. der Säuren (Prior) 943.
Wurst, Grauwerden (Falk u. Oppermann) 1028.
Wurzelknöllchen v. Elaeagnus angustifolius, physiologische Bedeutung (Nobbe, Schmid, Hiltner u. Hotter) 792. — d. Erbse, Dimorphismus (Frank, B.) 653. 654; (Möller, H.) 654. — d. Leguminosen, Gasaustausch (Frank) 621.
Wurzelkropf (Strohmer u. Stift) 123.

Xanthinkörper, neue Rk. (Drechsel) 649.
Xanthon (Meyer u. Hoffmeyer) 320. — d. Naphtalin- u. Chinolinreihe (v. Kostanecki) 111.
Xanthoproteïn (Obermayer, F.) 529.
Xenotim (Hussak) 931.
Xylan (Schulze u. Tollens) 458.
Xylol, Derivv. (Ahrens, C.) 519.
— disolfosäuren (Pfannenstill, E.) 461.
Xylole, Trennung (Crafts, J. M.) 39. — Verh. im Organismus (Curci, A.) 538.
Xylose (Schulze u. Tollens) 288. — Drehungserscheinungen (Schulze u. Tollens) 513. — aus Quittenschleim u. aus Luffa (Schulze u. Tollens) 458.
Xylyl-imidazol (Marckwald) 472.
— imidazolylmerkaptan (Marckwald) 472.

Yoji (Kwasnick) 116.
Yttrium-calciumfluorid (Genth) 987.
— gruppe (Bettendorff) 393.
— silikat, neues (Hidden, W. E.) 752.

Zähne, Fluorgehalt (Gabriel, S.) 1045.
Zellstoff, Gewinnung (Schmidt, O.) 688*.
Zentrifugalemulsor (Ekenberg, M.) 689.
Zentrifuge, Anw. im Laboratorium (Lange, G.) 561. — Verwendung bei analytischen und mikroskopischen Arbeiten (Thörner, W.) 539.
Ziegenleder, Gerben (Zahn, W.) 767*.
Zimmt-blätteröl (Weber, J.) 49.
— säure, Kondensation mit Kohlenwasserstoffen (Liebermann u. Hartmann) 326.
— — amidjodid (Biltz) 782.
— — guajacolester (Knoll & Co.) 64*.
Zink, basische Nitrate (Riban, J.) 152. — Verunreinigung (Crobaugh, F. L.) 940.
— blende (Thiel) 840; (Katzer) 843.
— fluoroxyhypomolybdat (Mauro) 38.
— haltige Erze, Behandlung (Hart) 430*.
— nitrat, krystallisiertes basisches (Terreil, A.) 447.
— oxyd, Verflüchtigung (Morse u. White jun.) 449.
— quecksilbercyanide (Dunstan) 702.
— seifen (Micko) 119.
— sulfid, phosphoreszierendes (Henry, Ch.) 862.
— sulfit, Darst. (Denigès) 569.
Zinkitkrystalle v. Franklin (Grosser, P.) 375.
Zinn, Extraktion aus Zinnschlacken (Mason, F. H.) 431*. — gediegen, angebliches Vork. (Nies, F.) 377. — graue Modifikation (Hjelt, E.) 508; (Höveler, H.) 610. — Probieren (Miller, E. H.) 852. — Trennung v. Arsen u. Antimon (Clark) 132.
— bleilegierungen (Nies, F.) 377.
— erze, Probieren (Rennie u. Derrick) 632.
— stein (Pirsson) 751. — Reduktion durch Cyankalium (Rennie u. Derrick) 632.
Zinnobersandstein (Janda) 840.
Zirkon aus Australien (Loczka) 493. — vom Mount Antero, veränderter (Genth) 987.
Zonen-reaktionen (Besemfelder) 53.
— koordinaten (Stichel, E.) 1056*.
Zucker, Best. nach Fehling (Seidel, Fr.) 1051; mittels α-Naphtols (Rapp und Besemfelder) 272. — Entstehung im Blute (Lépine) 537. — Krystallisation (Nugues) 339. — Löslichkeit (Herzfeld, A.) 600. 814. — Nachw. im Harn (Hoppe-Seyler) 427. — Nachw. u. Best im Harn (Laves) 557. — Umsetzung im Blut außerhalb des Gefäßsystems (Kraus, F.) 1079. — Ursprung bei Diabetes (Krawkow) 798. — Verbrauch durch d. Muskeln (Morat u. Dufourt) 798. — Verh. im Blut (Harley) 336. — Verh. beim Kochen mit W. (Weisberg) 458; — im Organismus (Albertoni, P.) 623. — Verluste beim Verdampfen und Verkochen (Battut) 1008. — Siehe: Traubenzucker, Rohzucker etc.
— art aus Leinsamenschleim (Bauer, R. W.) 288.
— arten, aromatische (Fischer u. Stewart

648. — Charakterisierung (Löw). 737. — kohlenstoffreichere, aus Glukose (Fischer) 398. — Multirotation (Schulze und Tollens) 458. — Synthese (Stone, W. E.) 68. — Verschwinden in ammoniakalischer Lösung (Schulze und Tollens) 289.
Zucker-bildung in d. Leber (Seegen) 84.
— fabrikate, Veraschung (Donath und Eichleiter) 59.
Zucker-harnruhr, Urquellen des Zuckers (Krawkow) 798.
— lösung, Verh. zum Aceton (Krug und Mac Elroy) 157.
— rohr, krankes u. gesundes (Stutzer, A.) 296.
— rübe, Nährstoffe (Stoklasa, J.) 295. — Nährstoffverbrauch u. Stoffbildg. (Strohmer, Briem u. Stift) 122.
Zwiebelöl (Semmler) 833.

Verzeichnis der Abbildungen.

1. Apparat zur Best. des spez. Gewichts (Fulton) 18.
2. Pfeifenthondreieck (Coleman) 18.
3. Pipette für Gasabsorption (Gill) 19.
4. Extraktionsapparat für Rübenunters. (Müller) 20.
5. Gasapparat für Laboratorien (Burgemeister) 20.
6. Gasometer dazu (Burgemeister) 20.
7. Wasserstofflampe zur Entdeckung von Grubengas (Clowes) 22.
8. Apparat zum Nachweis von CO_2 (Clowes) 22.
9. Apparat zum Nachweis von Temperaturänderungen bei physikal. u. chem. Lsg. (Clowes) 22.
10. Reagensrohr zur Hervorrufung von Zonenreaktionen (Besemfelder) 53.
11. Gasmefsrohr zum Volumeter (Lunge) 55.
12 u. 13. Kohlensäurebestimmungsapparat (Greiner u. Friedrichs) 131.
14. Apparat zur Best. des N in organ. Körpern (Stock) 188.
15. Zentrifugenrohr zur Milchuntersuchung (Thörner) 187.
16—19. Ringnoniusbürette (Meinecke) 193.
20 u. 21. Wägebürette (Ripper) 194.
22. Apparat zum Sublimieren von Jod (Hertkorn) 195.
23. u. 24. Apparat zum Verbrennen von Luft in Leuchtgas (Habermann) 196.
25. Elektrische Darst. von Sauerstoff (Habermann) 196.
26. Elektrolytischer Apparat (Habermann) 197.
27 u. 28. Gaswaschapparat (Habermann) 197.
29. Dialysator (Linebarger) 198.
30. Apparat zur Sterilisierung und Aufbewahrung von Injektionsflüssigkeiten (Marpmann) 227.
31. Bieralkaloid (Fasbender u. Schoepp) 238.
32. Apparat zur trocknen Destillation von Holz (Chorley u. Ramsay) 239.
33. Quecksilberluftpumpe (Smith) 242.
34. Innenrückflufskühler (Donath) 242.
35. Apparat f. elektrolytische Dissociation (Noyes) 244.
36. Apparat zum Mischen u. Verteilen von Erzproben (Bridgman) 265.
37. Maschine zum Probenehmen v. Erzen (Bridgman) 265.
38. Pulvernitrometer (Horn) 265.
39 u. 40. Apparat zur Best. des N in org. Körpern (Blau) 267.
41. Apparat zur Best. des Harnstoffes im Harn (Squibb) 271.
42. Durchflufsröhre für ununterbrochene Polarisation (Löhr) 272.
43. Apparat zur Zuckerbest. mittels α-Naphtols (Rapp und Besemfelder) 273.
44. Apparat zur Kultur der anaëroben Mikroben (Trambusti) 330.
45. Apparat für fraktionierte Destillation (Ekenberg) 386.
46. Apparat zum Heifsfiltrieren (Paul) 387.
47. Apparat zur Best. des spez. Gew. der Gase (Moissan u. Gautier) 391.
48. Vorlesungsversuche über Effusion der Gase (Freer) 391.
49. Absorptionsapparat zur Best. d. S im Fe (Blum) 423.
50. Gasvolumeter (Müller) 433.
51—53. Apparat zum Sedimentieren und Abfiltrieren von Niederschlägen (Kast) 435.

54. Spiritusbunsenbrenner (Barthel) 437.
55. Kühl- u. Extraktionsvorrichtung (Farnsteiner) 437.
56 u. 57. Umsatz von H mit Cl und O (Harker) 439.
58—61. Filtriermethode (Ungerer) 541.
62 u. 63. Farbenmafs für natürl. Wässer (Hazen) 541.
64. Apparat zur S-Best. in Kohlen und organ. Körpern (Hempel) 543.
65. Apparat zur S-Best. (Treadwell) 545.
66. Apparat zur quantitativen Trennung von Cl, Br u. J (Friedheim u. Meyer) 546.
67. Kolorimetrische Best. des S nach Wiborgh (Babbitt) 567.
68—73. Apparat zur Best. des Gesamtkohlenstoffes im Eisen (Reinhardt) 550 und 551.
74. Extraktionsapparat (Holde) 561.
75. Apparat zum Verdampfen im Vakuum (Schulze u. Tollens) 562.
76. Zentrifugalemulsor (Ekenberg) 689.
77. Apparat zur Gewinnung der im W. absorbierten Gase (Hoppe-Seyler) 690.
78. Apparat z. Vermischen pulverförmiger Körper (Mann) 692.
79. Selbstthätiger Filtrierapparat (Hoffmann) 693.
80. Dreifufs aus Glasröhrchen (Reatz) 694.
81—83. Verbrennungsofen (Fuchs) 694.
84. Gasentwicklungsapparat (Reatz) 695.
85 u. 86. Stativ (Gooch) 695.
87. Dampfbad (Gooch) 696.
88. Reinigung von Hg (Gooch) 696.
89 u. 90. Wasserluftpumpe (Hugershoff) 769.
91—95. Kreiselzentrifuge (Gärtner) 770 und 772.
96—98. Pipetten zum Messen giftiger Fll. (Reid) 773.
99. Benzinfeuerung für Verbrennungsöfen (Muencke) 857.
100. Turbine (Muencke) 858.
101. Apparat zur Messung kleiner Diffusionsgrade (Trevor) 859.
102. Kalorimeter (Mahler und Hempel) 889.
103. Hydrate d. Eisenchlorids (Roozeboom) 954.
104. Apparat zur Messung der Dampfdrucke von Lsgg. (Ewan u. Ormandy) 957.
105 u. 206. Pipette und Bürette für industrielle Mafsbestimmungen (Le Roy) 992.
107. Titrierapparat (Krawczinski) 992.
108. Apparat zur quantitativen Best. des Antimons (Gooch) 1047.
109—111. Apparat zur Verbesserung am Gasvolumeter (Lunge) 1058.
112. Kontinuierlich wirkender Gasentwicklungsapparat (Kalecsinszky) 1058.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

MSp. Memorie della Società degli Spettroscopisti italiani.
MSPr. Mining and Scientific Prefs.
MTBerl. Mitt. d. kgl. techn. Vers.-Anstalt Berlin.
MUng. Math. u. naturwissensch. Ber. a. Ungarn.
Mulh. Bull. de la Soc. indust. de Mul-

Rdst. Revue industr. de la destillerie.
RFa. Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment.
RH. Revue d'Hygiène.
RLom. Rendiconti del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere.
RNap. Rendiconti della R. Accad. di

Wiss. u. Künste. Agram).

VGes. Veröffentl. a. d. Gesundheitsamte

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY 13164
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
7 DAYS	2-HR	USE
4	5	6

[redacted]
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

NON-CIRCULATING BOOK

VGw. Verh. des Ver. zur Beförderung des Gewerbfleifses.
VNa. Vierteljahrsschrift ü. d. Fortschr. a. d. Geb. d. Chemie d. Nahrungs- u. Genufsmittel.
VRM. Verh. der russ. mineralog. Ges.
VWi. Verhandlungen der geol. Reichsanstalt Wien.
W. Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN).
WBr. Wochenschrift für Brauerei.
WDr. Western Druggist.
WiBl. Wiener med. Blätter.
WiPr. Wiener med. Presse.
WiWo. Wiener med. Wochenschr.
WÖ. Wochenschr. d. öster. I Archit.-Vereins.
Wr. Wratsch.
Wü. Arb. d. bot. Instituts in W.
Z. Zeitschr. f. physiol. Chemie.
Ž. Žurnal. russkago fiziko-chimi kago obščestva (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. Petersburg).
ZA. Zeitschr. f. anal. Chemie.
ZAng. Zeitschr. f. angewandte Chemie.
ZAnorg. Zeitschr. für anorganische Chemie.
ZB. Z tschr. für Biologie, München.
ZBr hr. f. das ges. Brauwesen. n.
ZChI. Ztschr. für die Chemische Industrie.
ZDG. Ztschr. der deutschen geol. Ges. Berlin.
ZH. Ztschr. f. Hygiene.
ZHa. Ztschr. f. Naturwissenschaften, Halle.
ZI. Ztschr. f. Instrumentenkunde.
ZJen. Jenaische Zeitschrift.
ZKr. Ztschr. f. Krystallographie.
ZMk. Ztschr. für wissenschaftl. Mik skopie.
ZMW. Ztschr. f. Mineralwasserfabrik.
ZNH. Ztschr. f. Nahrungsmittelunt und Hygiene.
ZOb. Ztschr. d. oberschlesischen B u. Hüttenm.-Vereins.
ZÖA. Ztschr. d. allgem. österr. A theker-Vereins.
ZP. Ztschr. f. physikal. Chemie.
ZPU. Ztschr. f. d. physikal. u. ch Unterricht.
ZRüb. Ztschr. d. Vereins für Rübe zuckerindustrie.
ZSp. Ztschr. f. Spiritusindustrie.
ZTO. Zapiski imperatorskaga russkago. techni-českago obščestva (Aufzeichnungen d. kais. russ. techn. Ges. St. Petersburg)
ZZInd. Ztschr. f. Zuckerindustrie.

Anderweite Abkürzungen im Text.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°. bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff. Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Raktion.
S. Säure.
—s. (am Schlufs) —säure.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.